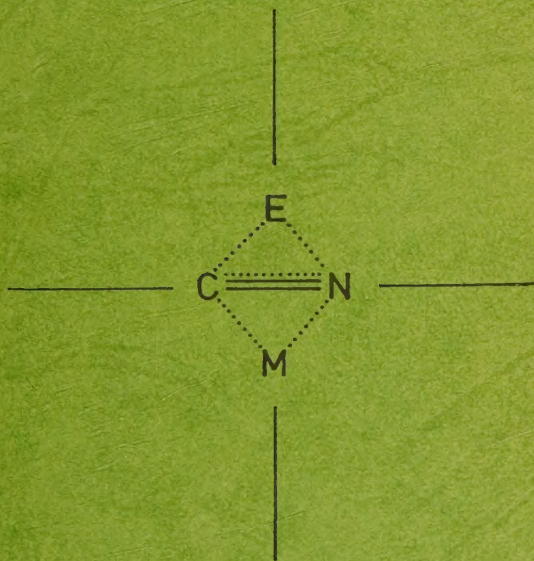


CYANID $\rightleftharpoons$ ISOCYANID-ISOMERISIERUNGEN
 AM KOMPLEX UND
 METALLVERBINDUNGEN MIT
 TRIS(TRIMETHYLSILYL)METHYLISOCYANID



Ferdinand Beck



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CYANID $\rightleftharpoons$ ISOCYANID-ISOMERISIERUNGEN
AM KOMPLEX UND METALLVERBINDUNGEN MIT
TRIS(TRIMETHYLSILYL)METHYLISOCYANID

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Ferdinand Beck

aus

Rosenheim

Als Dissertation genehmigt
von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 31.7.1980

Vorsitzender der

Promotionskommission: Prof. Dr. H. Wegener

Erstberichterstatte: Prof. Dr. W. P. Fehlhammer

Zweitberichterstatte: Prof. Dr. K. Brodersen



Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie II
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Prof. Dr. Wolf Peter Fehlhammer
ausgeführt

Mein Dank gilt an dieser Stelle meinem
verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Wolf Peter Fehlhammer

für seine tatkräftige Unterstützung, sowie
die vielen fruchtbaren Diskussionen, be-
sonders aber für seinen freundschaftlichen
Rat, der maßgeblich zum Gelingen dieser
Arbeit beitrug.

Ebenso danke ich

Herrn Prof. Dr. Helmut Behrens

für sein Interesse an dieser Arbeit, sowie
für die großzügige Bereitstellung von
Sachmitteln und für finanzielle Unter-
stützung.

Den Herren Dr. P. Merbach und Dr. M. Moll
danke ich für die Aufnahme der verschiedenen
Spektren.

meiner Frau
und
meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung	1
B. Allgemeiner Teil	3
I. $CN \rightleftharpoons NC$ - Isomerisierungen, ausgewählte Literaturbeispiele	3
I.1. C - Isocyanide	3
I.2. Die $CN \rightleftharpoons NC$ - Isomerisierung von Cyanotrimethylsilan, -german und -stannan	5
I.3. Sonstige $CN \rightleftharpoons NC$ - Isomerisierungen	9
I.3.1. Isoblausäure - Blausäure - Umlagerungen	9
I.3.2. N - Isocyanid - Cyanid - Umlagerung	10
I.3.3. Isomerisierung von Fulminaten und Nitriloxiden	10
I.3.4. $CN \rightleftharpoons NC$ - Isomerisierungen an Cyanoverbindungen des Bors und an Übergangsmetallkomplexen mit terminalen Cyano-Liganden	11
I.3.5. $CN \rightleftharpoons NC$ - Umklappprozesse bei Cyanid-verbrückten Übergangsmetallkomplexen	12
I.3.6. Überlegungen zum Mechanismus	14
II. Ergebnisse eigener Arbeiten	17
II.1. Darstellung von Metallkomplexen der VI., VII. und VIII. Nebengruppe mit Liganden des Typs R_3ENC	17
II.1.1. Chrom(O)-, Molybdän(O)- und Wolfram(O)-Komplexe mit Isocyano(trimethyl)- und Isocyano(triphenyl)silan- bzw. -stannanliganden	18

II.1.2.	Darstellung und Eigenschaften von $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNE}(\text{CH}_3)_3$	24
II.1.3.	Reaktion von $\{\text{Pt}(\text{Cl})[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\}_2[\text{BF}_4]_2$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$	29
II.1.4.	Darstellung von $\text{cis-M}(\text{CO})_4[\text{CNE}(\text{CH}_3)_3]_2$	31
II.1.5.	Darstellung von $\text{fac-M}(\text{CO})_3[\text{CNE}(\text{CH}_3)_3]_3$	32
II.1.6.	Übergangsmetallkomplexe mit $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CN})_2$ - Brücken	36
II.1.6.1.	Einfachverbrückte Übergangsmetallkomplexe	36
II.1.6.2.	Zweifach Diisocyanid-verbrückte Übergangs- metallkomplexe des Typs $(\text{CO})_4\text{M}[(\text{CN})_2\text{Si}-$ $-(\text{CH}_3)_2]_2\text{M}(\text{CO})_4$	42
II.2.	Reaktionen an Komplexen des Typs $\text{M}(\text{CO})_5\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3$	44
II.2.1.	Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3$ mit Tetra- phenylarsoniumchlorid	45
II.2.2.	Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3$ mit Chlor- triphenylmethan	45
II.2.3.	Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3$ mit Chlor- diphenylphosphan	48
II.2.4.	Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3$ mit Methanol	53
II.2.5.	Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3$ mit Methyl- amin	53
II.2.6.	Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3$ mit Aceton und Acetophenon	56
II.2.7.	Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3$ mit 1,1'- Dimethyloxiran	61

II.3.	Komplexverbindungen von Metallen der VI. und VII. Nebengruppe mit den "isoelektronischen" Liganden $[\text{CNO}]^-$ und $[\text{BH}_3\text{CN}]^-$ bzw. $[\text{BH}_3\text{NC}]^-$ und Untersuchung ihrer Isomerisierungstendenz	64
II.3.1.	Darstellung von Pentacarbonyl(fulminato)wolframat	64
II.3.2.	Pentacarbonylmetallate mit Cyano- und Isocyanotrihydroborat-Liganden	68
II.3.2.1.	Darstellung der Cyanoboratokomplexe $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{M}(\text{L})(\text{CO})_5]$ und $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Mn}(\text{L})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ $\text{L} = [\text{BH}_3\text{CN}]^-$	69
II.3.2.2.	Darstellung der Isocyanoborato-Komplexe $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{L})(\text{CO})_5]$ und $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Mn}(\text{L})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ $\text{L} = [\text{BH}_3\text{NC}]^-$	72
II.4.	Komplexe von Metallen der VI., VII. und VIII. Nebengruppe mit Tris(trimethylsilyl)methylisocyanid	76
II.4.1.	Darstellung von $\text{M}(\text{CO})_5\text{CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$	78
II.4.2.	Darstellung von $\text{cis-M}(\text{CO})_4\text{L}_2$, $\text{fac-M}(\text{CO})_3\text{L}_3$ und $\text{M}(\text{CO})_2\text{L}_4$ $\text{L} = \text{CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$	82
II.4.3.	Darstellung und Eigenschaften von $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ und $\text{Cr}[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6](\text{CO})_2\text{CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$	84
II.4.4.	Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)methylisocyanid mit Palladium(II)- und Platin(II)-Verbindungen	86

II.4.5.	Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)methylisocyanid mit Dikobaltoctacarbonyl und Kobalt(II)chlorid	88
II.4.6.	Darstellung und Eigenschaften von Bis(η -cyclopentadienyl)(tricarbonyl)[tris(trimethylsilyl)methylisocyanid]dieisen	90
II.4.7.	Umsetzung von Bis(η^4 -cyclooctadien-1,5)nickel und -platin mit Tris(trimethylsilyl)methylisocyanid	99
II.5.	Oxidative Additionen am Tris(trimethylsilyl)methylisocyanid-Komplex von Nickel(0) und Platin(0)	102
II.5.1.	Reaktionen von " $M\{CNC[Si(CH_3)_3]_3\}_2$ " mit Methyljodid	102
II.5.2.	Reaktion von "in situ" erzeugtem $M\{CNC[Si(CH_3)_3]_3\}_2$ mit Hexafluoraceton	104
II.5.3.	Reaktion von " $M\{CNC[Si(CH_3)_3]_3\}_2$ " mit Kohlenstoffdisulfid	107
III.	Beschreibung der Versuche	110
III.1.	Vorbemerkungen	110
III.1.1.	Arbeitsmethodik	110
III.1.2.	Physikalische Messungen und Analysen	110
III.1.3.	Ausgangsverbindungen	111
III.2.	Darstellung der Verbindungen	113
III.2.1.	Metallkomplexe mit $(CH_3)_3ECN$ und $(C_6H_5)_3ECN$ (E = Si, Sn)	113
III.2.2.	Metallkomplexe mit Diisocyanodimethylsilan	123

III.2.3.	Umsetzung von $M(CO)_5CNSi(CH_3)_3$ ($M = Cr, W$) mit Tetraphenylarsoniumchlorid, Aceton, Acetophenon, Methanol, Methylamin, 1,1'-Di- methyloxiran und Chlordiphenylphosphan	128
III.2.4.	Komplexverbindungen mit den Liganden $[CNO]^-$, $[BH_3CN]^-$ und $[BH_3NC]^-$ an Metallen der VI. und VII. Nebengruppe	135
III.2.5.	Metallkomplexe mit Tris(trimethylsilyl) methyloisocyanid als Ligand	140
II.2.6.	Oxidative Additionen an " $M[CNC\{Si(CH_3)_3\}_2]$ " ($M = Pt, Ni$)	151
C.	Zusammenfassung	155

A. Einleitung

Isocyanid-Metallkomplexe zählen zweifellos zu den frühesten Beispielen metallorganischer Koordinationsverbindungen. Schon 1856 hatte E.Meyer ¹⁾ den ersten Vertreter dieser Stoffklasse erhalten, als er "anorganisches" Silbercyanid mit Ethyliodid umsetzte. Trotzdem dauerte es noch fast ein Jahrhundert, bis die Arbeiten von Klages ²⁾, Hieber ³⁾ und Malatesta ⁴⁾ eine eigenständige Isocyanid-Metall-Chemie begründeten. Doch selbst dann noch beschränkte man sich auf wenige Isocyanide mit "passiven" Alkyl- und Arylseitenketten. Dabei bieten Isocyanide wie kein anderer über Kohlenstoff koordinierender Ligand die Möglichkeit, den Substituenten in weitesten Grenzen zu variieren, wozu insbesondere Ugi ⁵⁾ mit seiner neuen und effektiveren Isocyanidsynthese die Voraussetzungen schuf.

Erst in jüngster Zeit wurden auch solche "funktionellen" Isocyanide in die Komplexchemie eingeführt und ihre Reaktionen am Metall studiert ⁶⁾. Im Mittelpunkt dieser Arbeiten stehen Fixierung und Stabilisierung neuer, frei nicht existenzfähiger Isocyanide durch Koordination, sowie die Metallaktivierung der Isocyanidgruppe gegenüber nucleophilen Reaktionspartnern und daraus resultierende Synthesen ⁷⁾. Daneben werden Methoden zum Aufbau von Isocyaniden am schützenden Metall erarbeitet ⁸⁾.

Wenig ist dagegen bis heute bekannt über funktionelle Isocyanide, in denen die Isocyanfunktion wie z.B. in CNSiMe_3

direkt an ein Heteroatom gebunden ist. Ihre Synthese am Komplex gelingt in einigen Fällen schon durch den metallinduzierten Isomerisierungsschritt Nitril $\rightarrow$ Isocyanid ⁹⁾. Hier sollten nun weitergehende Untersuchungen zeigen, ob sich mit diesen erst am Metall gebildeten Liganden auch höhersubstituierte oder sogar homoleptische Metallkomplexe darstellen lassen und ob die offenbar beweglichen Seitenketten für Reaktionen am koordinierten Liganden synthetisch nutzbar sind.

Ein zweites Ziel der vorliegenden Arbeit war es, nach Stabilisierungsmöglichkeiten von Metallen in niedrigen Wertigkeitsstufen durch Isocyanidliganden zu suchen ¹⁰⁾. Solche Metallverbindungen beanspruchen heute in hohem Maße Interesse als reaktive Systeme, die zu oxidativen Additionen sowie zur Aktivierung der verschiedenartigsten Moleküle (Olefine, Acetylene, C-H-Bindungen) befähigt sind.

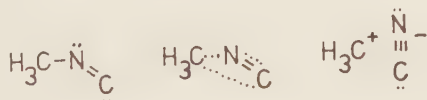
Durch den Einbau von sterisch anspruchsvollen Gruppen in die Isocyanid-Seitenkette ¹¹⁾ lassen sich Isocyanidliganden erzeugen, die durch ihre Raumerfüllung eine möglichst effektive Abschirmung des Zentralmetalls bewirken und so selbst koordinativ ungesättigte Spezies zugänglich machen sollten.

B. Allgemeiner Teil

I. CN $\rightleftharpoons$ NC - Isomerisierungen, ausgewählte Literaturbeispiele

I.1. C - Isocyanide

Die wohl am besten erforschte $\text{-N}\equiv\text{C} \rightleftharpoons \text{-C}\equiv\text{N}$ - Isomerisierung ist die thermische Umlagerung von Methylisocyanid zu Acetonitril. Kinetischen Untersuchungen in der Gasphase bei Temperaturen um 230°C zufolge handelt es sich dabei um eine unimolekulare Reaktion. Diese Arbeiten stammen größtenteils von B.S.Rabinovitch ¹²⁻¹⁶⁾, der die Isomerisierung als 1,2 - Verschiebung nach Wagner-Meerwein auffaßt. Der "aktivierte Komplex" sollte cyclisch gebaut und mit folgenden Resonanzstrukturen



zu beschreiben sein.

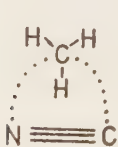
Casanova et al. ¹⁷⁾ postulierten, daß N-CH₃-Bindungsspaltung und C-CH₃-Bindungsschluß synchron verlaufen, d.h. die Ladung auf dem wandernden "CH₃" sollte in etwa konstant bleiben.

Anderen theoretischen Überlegungen zufolge ¹⁸⁻²⁴⁾ wandert die CH₃-Gruppe annähernd in einem Halbkreis über die

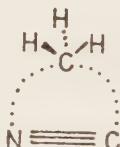
Mitte der CN-Gruppe, deren Bindungslänge sich während des Umlagerungsprozesses zuerst etwas aufweitet, um sich dann wieder zusammenzuziehen ¹⁸⁾.

Erweiterten Hückelrechnungen zufolge ist bei einer Aktivierungsenergie von 40,8 kcal/Mol die CH_3 -Gruppe im Scheitelpunkt des Halbkreises planar (I), d.h. die Bindung zwischen der Methyl- und CN-Gruppe wird etwas ionisch. Dem widerspricht eine ab initio-SCF-Rechnung ²²⁾, die auch im Scheitelpunkt eine pyramidale CH_3 -Geometrie ermittelt (II). Die hier erhaltene Energiebarriere von 58,8 kcal/Mol ist jedoch im Vergleich zur experimentell ermittelten ¹²⁾ von 38,4 kcal/Mol deutlich zu hoch.

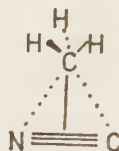
Eine "stabile" Dreiring-Zwischenstufe, die mehr die Eigenschaften eines π -Komplexes (III) als die eines Ionenpaares hat, formuliert M.J.S.Dewar auf der Basis einer MINDO/2-Rechnung ²¹⁾.



I



II



III

Auch an Versuchen, die Isomerisierung photochemisch zu induzieren, hat es nicht gefehlt ²⁵⁻²⁹⁾. So findet z.B. D.H.Shaw ^{25,26)}, daß CH_3NC auch in der Gasphase bei 83°C , 10mm Druck und Einstrahlung einer Wellenlänge von 2537 Å zu CH_3CN umlagert.

I.2. Die $CN \rightleftharpoons NC$ - Isomerisierung von Cyanotrimethylsilan,
- german und - stannan

Siliciumorganische Verbindungen spielen in der organischen Chemie eine immer gewichtigere Rolle ³⁰⁾. Eine Triebkraft für diese Entwicklung ist wohl in der sog. "Proton - Silicium - Korrelation" ³¹⁾ zu sehen. So sind z.B. Prozesse wie die Olefin-Hydrosilylierung ³²⁾, die Silylpseudohalogenid-Addition ³³⁾ an Carbonylverbindungen oder die Übertragung von Silylgruppen auf Lewisbasen ³⁴⁾ Reaktionen des tetravalenten Siliciums, für die die Protonenanalogie zutrifft.

Andererseits erfahren Organosiliciumverbindungen auch eine Reihe von thermischen Umlagerungen ³⁵⁾, die kein Gegenstück in der klassischen organischen Chemie haben. Als Beispiel sei die Cyanid-Isocyanid-Umlagerung von Verbindungen des Typs R_3SiCN ($R = H, -CH_3, -C_2H_5, -C_6H_5$) genannt.

Obwohl Cyanosilane schon seit gut 30 Jahren bekannt sind ³⁶⁾, gelang es erst in den letzten Jahren, Licht in das Dunkel ihrer Natur zu bringen. So war völlig offen, ob sie als Cyanide oder als Isocyanide vorliegen oder ob Cyanid- und Isocyanidform miteinander im Gleichgewicht stehen.

Mc Bride und Beachell, die sich als erste intensiv mit diesem Problem beschäftigten ³⁷⁾, formulierten Cyanosilane auf der Basis IR-spektroskopischer Untersuchungen und ihres chemischen Verhaltens als Isocyanide. So wurde z.B. die ausschließliche Bildung von Isothiocyanaten mit Si-N-Bindung bei der Umsetzung mit elementarem Schwefel nach Gl.1 als

Argument für das Vorliegen einer Si-N-Bindung auch in der Ausgangsverbindung gewertet.

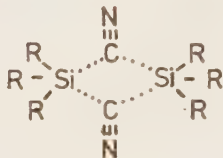


Auf Grund annähernd gleicher Reaktionsweisen wurde den Germanium- und Zinn-Analogen ^{38,39)} ebenfalls Isocyanidstruktur zugeschrieben.

Erste Zweifel an der reinen Isocyanidnatur von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{CN}]$ tauchen wenig später auf. Die Isotopenverschiebungen (^{13}C , ^{14}N) der CN-Streckschwingung wurden von Linton und Nixon ⁴⁰⁾ im Sinne einer Cyanidstruktur interpretiert. Bither und Mitarbeiter ⁴¹⁾ führten IR-Messungen bei variablen Temperaturen durch und fanden, daß ein Cyanid/Isocyanid-Gleichgewicht $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{SiNC}$ besteht, das bei Raumtemperatur allerdings weit auf Seiten der Cyanidform (mehr als 95%) liegt. Als Übergangszustand bzw. Zwischenprodukt kommen cyanidverbrückte Zweikernkomplexe vom Typ IV und V ⁴²⁾ in Frage.



IV



V

Andere Autoren wiederum interpretierten die von Bither et al. einer Isocyanid $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung zugeschriebene IR-Bande bei etwa 2100cm^{-1} als Kombinationsschwingung ⁴³⁾ oder sogar

als "hot band" ⁴⁴⁾. Erst genaueste spektroskopische Untersuchungen von Booth und Frankiss ⁴⁵⁾ erhärteten die Ergebnisse von Bither und Mitarbeitern. Protonenresonanzspektren ergaben zudem einen raschen intermolekularen Austausch von CN-Gruppen, wie auch Radiotracer-Austauschversuche die hohe Beweglichkeit der ans Silicium gebundenen CN-Gruppe bestätigen ⁴⁶⁾.

Kinetische Messungen neueren Datums zeigen, daß die $CN \rightleftharpoons NC$ - Umlagerungen am $(CH_3)_3Si$ - Fragment nach einer Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung verlaufen ⁴²⁾. Durch kurzzeitiges Erhitzen auf $225^\circ C$ und rasches Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur läßt sich die Isocyanidform $(R_3Si-N \equiv C)$ stark anreichern. Anschließend kann ihre allmähliche Rückwandlung in die C-gebundene Nitrilform $(R_3Si-C \equiv N)$ IR-spektroskopisch verfolgt werden.

Alle bisherigen Befunde deuten somit darauf hin, daß die Si-NC bzw. Si-CN - Bindungen wesentlich labiler sind als die C-NC - bzw. C-CN - Bindungen und daß diese Labilität Hauptursache der in beiden Richtungen gleichermaßen leicht erfolgenden Isomerisierungen ist (vgl. I.1.).

Die IR-Spektren von $(C_6H_5)_3SiCN$, $(CH_3)_3SnCN$ und $(C_6H_5)_3SnCN$ weisen im Gegensatz zu $(CH_3)_3Si[CN]$ neben mittelstarken $\nu(CN)$ -Absorptionen im Bereich von $2160 - 2200\text{ cm}^{-1}$ keine schwachen Banden im Gebiet um 2100 cm^{-1} auf, welche auf die Anwesenheit der jeweiligen Isomeren schließen ließen ⁴¹⁾.

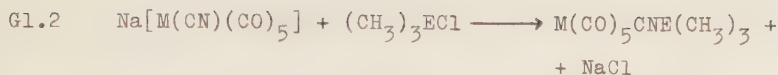
$(CH_3)_3GeCN$ dagegen zeigt in Lösung zwei Banden, die ein Gleichgewicht ähnlich dem von $(CH_3)_3Si[CN]$ vermuten lassen ⁴⁷⁾.

Eine Röntgenstrukturanalyse ergab jedoch, daß $(\text{CH}_3)_3\text{GeCN}$ in fester Form ausschließlich als Cyanid vorliegt ⁴⁸⁾. $(\text{CH}_3)_3\text{SnCN}$ besitzt eine bemerkenswerte Struktur ⁴⁹⁾, in der die CN-Gruppen symmetrisch zu beiden Seiten der planaren $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Einheit angeordnet sind und so unendliche, polymere Ketten mit fünffach koordiniertem Zinn bilden. Die Sn-C - und Sn-N - Abstände sind gleich lang (2,49 Å), während die CN - Bindungslängen mit 1,09 Å bemerkenswert kurz sind. Dies läßt den Schluß zu, daß die CN-Gruppe im wesentlichen ionisch gebunden ist. Demgegenüber beträgt der CN - Bindungsabstand in kovalenten Cyaniden etwa 1,16 Å ⁵⁰⁾.

Diese ungewöhnlichen Eigenschaften der Verbindungen des Typs R_3ECN ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) machen sie auch als Komplexliganden interessant. Als erste berichteten Seyferth und Kahlen 1960 über Tetracarbonyleisenkomplexe mit Organosilyl-, -germyl- und -stannyl - Isocyanidliganden ⁹⁾, die sie durch thermische Substitution eines CO-Liganden in $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{ECN}$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) erhalten hatten.

CN $\rightarrow$ NC - Isomerisierung wurde auch bei der Umsetzung von Nickeltetracarbonyl mit zwei Teilen $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{CN}]$ unter milden Bedingungen beobachtet ⁵¹⁾.

Auf gänzlich anderem Weg - nämlich durch Silylierung und Stannylierung von Cyanokomplexen - stellte R.B.King einige Jahre später Isocyanidkomplexe des Typs $\text{M}(\text{CO})_5\text{CNSn}(\text{CH}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) und $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ her ⁵²⁾ (Gl.2).



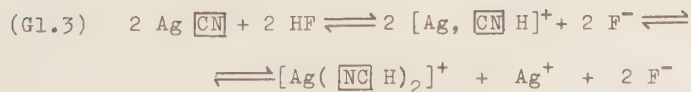
(M = Cr, Mo, W ; E = Si, Sn)

I.3. Sonstige $\text{CN} \rightleftharpoons \text{NC}$ - Isomerisierungen

I.3.1. Isoblausäure - Blausäure - Umlagerungen

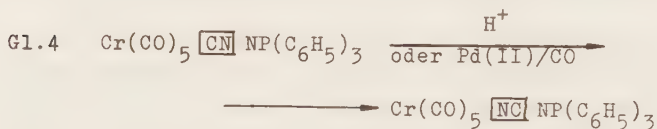
Berechnungen von R. Hoffmann ¹⁸⁾ zur Isomerisierung $\text{HNC} \rightarrow \text{HCN}$ konnte bisher experimentell nicht belegt werden, da freie Isoblausäure unter "irdischen" Bedingungen nicht auftritt. Diverse spektroskopische Daten wurden jedoch dahingehend interpretiert, daß dieses Teilchen in extremer Verdünnung im Weltraum sehr wohl existent sein kann. Unter "Normalbedingungen" konnte Isoblausäure jedoch in Metallkomplexen stabilisiert werden ^{52,53}).

Isomerisierung in umgekehrter Richtung $\text{HCN} \rightarrow \text{HNC}$ wurde beim Eintragen von AgCN in wasserfreie Flußsäure beobachtet ⁵⁴⁾ (Gl.3)



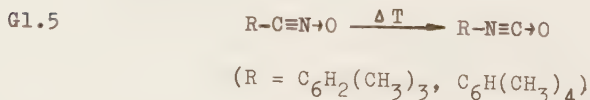
I.3.2. N - Isocyanid - Cyanid - Umlagerung

Ein Beispiel für die Isomerisierung eines komplexgebundenen N - Isocyanids zum entsprechenden Cyanid wurde vor kurzem in unserem Arbeitskreis entdeckt ⁵⁵⁾. Die in Gl.4 aufgeführte Reaktion wird z.B. durch Protonen oder durch $\text{PdCl}_2(\text{COD})^*$ in CO - Atmosphäre katalysiert.



I.3.3. Isomerisierungen von Fulminaten und Nitriloxiden

Fulminate, die man auch als O - Isocyanide auffassen kann, lagern sich leicht zu den thermodynamisch stabileren Cyanaten bzw. Isocyanaten um ⁵⁶⁾. So isomerisiert z.B. Natriumfulminat beim vorsichtigen Erhitzen zu $\text{Na}[\text{NCO}]$ ⁵⁷⁾, und metallorganische Fulminate wie $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCNO}$ bilden $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiNCO}$ ^{58,59)}. Ähnlich reagieren auch organische Nitriloxide ^{60,61)} (Gl.5).



INDO - Rechnungen zeigen, daß der "Umklappmechanismus" des

* COD = Cyclooctadien-1,5

Fulminations wohl über ein Oxazirinyll-Anion abläuft ⁶²⁾(Gl.6).



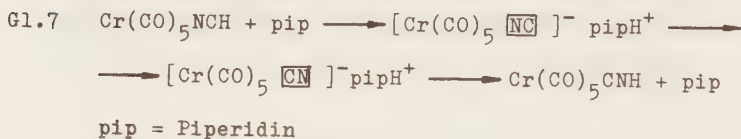
I.3.4. $\text{CN} \rightleftharpoons \text{NC}$ - Isomerisierungen an Cyanoverbindungen des Bors und an Übergangsmetallkomplexen mit terminalen Cyano-Liganden

Während monomere Cyanoborane ⁶³⁻⁶⁶⁾ wie R_2BCN ($\text{R} = \text{Me}_2\text{N}$, n-Butyl) recht gut untersuchte Verbindungen sind ⁵¹⁾, konnten freie Isocyanoborane mit dreibindigem Bor bisher noch nicht dargestellt werden. Über ein neutrales Isocyanoboran mit vierbindigem Bor ($\text{Me}_3\text{NBH}_2\text{NC}$) berichteten Vidal und Ryschkewitsch ⁶⁷⁾.

1970 berichteten R.C.Wade und Mitarbeiter über das salzartige $\text{Na}[\text{H}_3\text{BCN}]$, das sowohl rein als auch im Gemisch mit $\text{Na}[\text{H}_3\text{BNC}]$ anfallen kann ⁶⁸⁾. Unter H^+ oder H^+ und CN^- -Katalyse lagert Natrium-isocyanotrihydroborat auch hier rasch und vollständig in Natrium-cyanotrihydroborat um ⁶⁸⁾. Aus der Fülle von CN - Isomerisierungen in Cyano-Übergangsmetallkomplexen seien z.B. die Chrom(II)-Reduktionen von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CN}]^{2+}$, $\text{trans}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{CN}]^{2+}$ oder $\text{trans}[\text{Co}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})\text{CN}]^{2+}$ in HClO_4 -saurer Lösung genannt, bei denen intermediär jeweils der Isocyanokomplex $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NC}]^{2+}$ auftritt und mit einer Halbwertszeit von 1,78 Minuten zum Cyanokomplex umlagert ⁷⁰⁾. Bereits vorher wurde die Existenz von unerwartet stabilen Diisocyanokomplexen des Typs

$\text{Co}(\text{NC})_2(\text{trien})$ postuliert ⁷¹⁾, was jedoch Anlaß zu Kritik bot ^{72,73)}.

HCN tritt in $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ als Nitrilligand ein. Beim Behandeln mit Basen ⁵³⁾ erfolgt Isomerisierung (Gl.7):



I.3.5. $\text{CN} \rightleftharpoons \text{NC}$ - Umlappprozesse bei Cyanid- verbrückten Übergangsmetallkomplexen

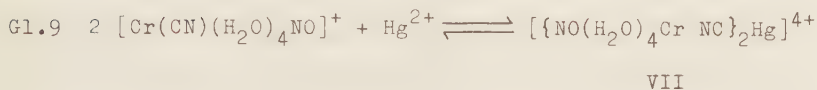
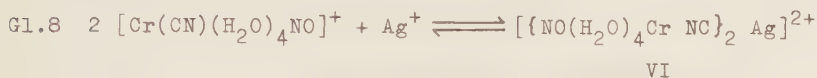
Dreidimensionale, koordinationspolymere, cyanoverbrückte Strukturen finden sich im Preußisch-Blau $\text{K}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ und seinen Analogen ⁷⁴⁻⁷⁹⁾. Von besonderem Interesse ist dabei die Bindungsisomerisierung der Cyanobrücke ⁸⁰⁻⁸²⁾, wie sie z.B. in $\text{Fe}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ beobachtet werden kann. Ein plausibler Mechanismus dieser Festkörperreaktion, die beim Erhitzen der Substanz auf 80°C bei gleichzeitigem Zutritt von Sauerstoff eintritt, schließt den "flip" einer CN-Brücke entsprechend



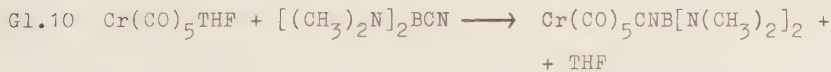
ein.

Mechanistisch recht gut untersucht ist die $\text{CN} \rightleftharpoons \text{NC}$ - Isomerisierung bei der Umsetzung von Komplexen wie

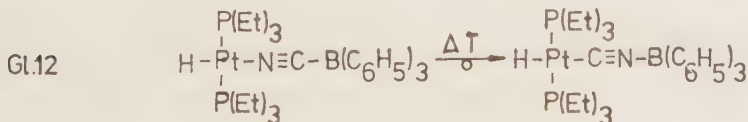
$[\text{Cr}(\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_4\text{NO}]^+$ mit Ag^+ bzw. Hg^{2+} - Ionen. Durch Wanderung eines Chromatoms an den Cyanstickstoff entstehen Verbindungen der Form VI und VII ⁸³⁻⁸⁵) (Gl.8 und Gl.9).



Auch Cyanoborane isomerisieren in einigen Fällen, in Gegenwart von Übergangsmetallverbindungen, zum komplexgebundenen Isocyanoboran, so z.B. bei der Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ ⁶⁹) und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ⁵¹) mit Cyano-bis(dimethylamino)boran (Gl.10 und Gl.11).



Daß dabei im ersten Schritt ein Nitrilkomplex entstehen könnte, wird durch folgende Isomerisierungsreaktion (Gl.12) nahegelegt ⁸⁶),



bei der ein isolierter Komplex mit Platin - N - Bindung durch Erwärmen auf etwa 80°C gezielt in das C - Isomere übergeführt wird. Kinetische Messungen zeigen eine Reaktion 1. Ordnung mit einer Aktivierungsenergie von 15 ± 2 kcal/Mol an ⁸⁷⁾.

I.3.6. Überlegungen zum Mechanismus

Die verschiedenen Beispiele von $CN \rightleftharpoons NC$ - Isomerisierungen in Gegenwart eines Übergangsmetalls können vor allem durch die beiden folgenden Mechanismen beschrieben werden:

a. Die Metallkomponente entfernt aus einem vorgeschalteten Cyanid $\rightleftharpoons$ Isocyanid - Gleichgewicht lediglich das Isocyanid-Isomere,



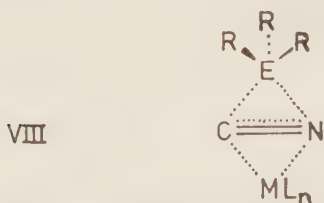
das sodann im möglicherweise geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nachgebildet wird.

b. Im Primärschritt der Reaktion koordiniert das Cyanid über sein Stickstoffatom ans Metall:



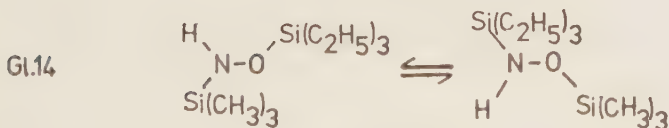
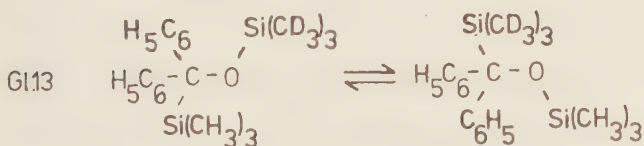
Anschließend kommt es zu einer Umlagerung im Sinne einer "Rotation der CN - Gruppe" bei festgehaltenem Metall- und

Elementatom, bzw. einer Wanderung der beiden Atomgruppen um die stationäre $C \equiv N$ - Spezies, wobei sich ein bicyclischer Übergangszustand wie VIII



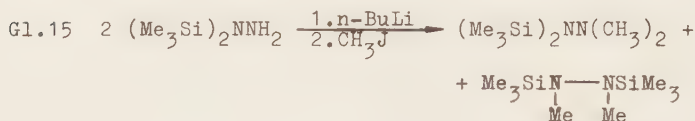
ausbildet (vgl. auch l.c.88).

Ähnlich streng intramolekular ^{89,90)} verlaufende Umlagerungen wurden an siliciumorganischen Verbindungen beobachtet ⁹¹⁻⁹⁵⁾ (Gl.13,14)

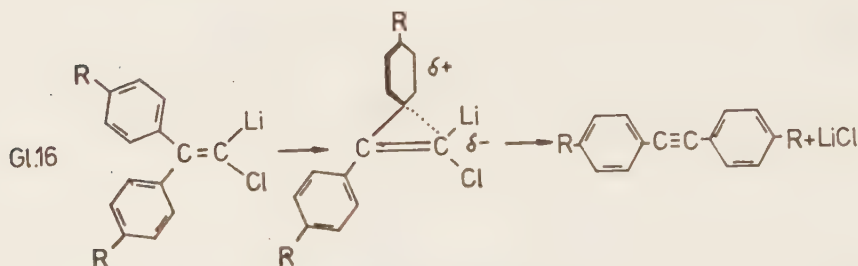


und nach M.Reetz als 1,2 dyotrope Umlagerungen bezeichnet ⁹⁶⁾.

Andere verwandte Reaktionen sind die 1,2-Verschiebungen von Organosilicium - und - germaniumgruppen an anionischen C=N- und N-N - Verbindungen ¹⁰¹⁾ (Gl.15)

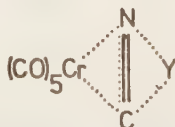


und die Umlagerungen nach Fritsch, Buttenberg und Wiechell ⁹⁷⁻⁹⁹⁾ (Gl.16).



Über einen bicyclischen Übergangszustand (IX) formulieren schließlich Connor und Jones ¹⁰⁰⁾ auch die Thermolysereaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N}_3 \\ \text{Y} \end{smallmatrix}$ (Y = 2-Furfuryl, CH_3 , C_3H_5), die in Abhängigkeit von Y sowohl Cyanid- als auch Isocyanidpentacarbonylchrom(0) ergibt.*

IX



*Diese Reaktion ist formal dem Schmidtschen Säureamidabbau analog.

II. Ergebnisse eigener Arbeiten

II.1. Darstellung von Metallkomplexen der VI., VII. und VIII. Nebengruppe mit Liganden des Typs R_3ENC ($R = CH_3, C_6H_5$; $E = Si, Sn$)

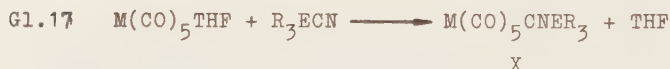
Die in der Literatur beschriebenen Darstellungen von Verbindungen des Typs $M(CO)_5CNER_3$ ^{9,47)} ($M = Cr, Mo, W, Fe$; $E = Si, Ge, Sn$; $R = CH_3, C_6H_5$) aus den entsprechenden Metallcarbonylen erfordern relativ drastische Reaktionsbedingungen.

Um etwas über den Mechanismus der $CN \rightleftharpoons NC$ - Isomerisierung am Komplex aussagen zu können, mußte zunächst nach einer Darstellungsweise gesucht werden, die die Präparation dieser Substanzen unter milden Bedingungen erlaubt und damit z.B. die Entnahme von Proben zur IR-spektroskopischen Verfolgung des Reaktionsablaufs sowie eventuell eine Isolierung labiler Zwischenstufen ermöglicht. Dies wurde dadurch erreicht, daß für die Umsetzungen Komplexverbindungen mit leicht abzusplittenden Liganden, wie z.B. $M(CO)_5THF$ ($M = Cr, Mo, W$) bzw. $Mn(\eta-C_5H_5)(CO)_2THF$ ¹⁰²⁻¹⁰⁵⁾ ausgewählt wurden, die durch Photolyse der entsprechenden Metallcarbonyl-Ausgangsverbindungen in Tetrahydrofuran zugänglich sind ¹⁰⁶⁾.

Andere geeignete, leicht substituierbare Liganden sind Acetonitril ¹⁰⁵⁻¹⁰⁹⁾, 2,2,1-Bicycloheptadien ^{110,111)}, 1,3,5-Cycloheptatrien ^{109,112)} und 1,3-Cyclohexadien ^{109,113)}.

II.1.1. Chrom(O)- , Molybdän(O)- und Wolfram(O)- Komplexe
mit Isocyano(trimethyl)- und Isocyano(triphenyl)
silan- bzw. - stannanliganden

Die Synthese von Pentacarbonylmetallverbindungen der
 Organoisocyanosilane und - stannane gelingt entsprechend Gl.17.



Der Reaktionsverlauf wurde am Beispiel der Bildung von
 $\text{Cr(CO)}_5\text{CNSiMe}_3$ (Xa) IR-spektroskopisch verfolgt: Dabei wan-
 dert die sehr starke $\nu(\text{CO})[\text{E}]$ -Bande im Verlauf von ca.einer
 Stunde zu höheren Wellenzahlen,während gleichzeitig die
 $\nu(\text{NC})$ -Bande des Isocyanidkomplexes Xa intensiver wird.
 Parallel dazu ist eine Farbaufhellung des zuerst orangegelben
 Tetrahydrofurankomplexes zu beobachten. Gleiches gilt auch für
 die anderen als Liganden eingesetzten Substanzen Me_3SnCN ,
 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCN}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCN}$. Nach ca. drei Stunden ist die
 Lösung jeweils fast farblos.

Die Komplexe X sind pulvrige bzw. kristalline,leicht
 gelbstichige bis weiße Substanzen,die sich durch Sublimation
 bzw. Umkristallisation leicht reinigen lassen. Die Pentacar-
 bonylisocyanotrimethylsilan-Komplexe sind mäßig lufttempfind-
 lich,zersetzen sich aber bei längerem Aufbewahren - selbst
 unter Inertgas - allmählich. Alle anderen dargestellten

Komplexverbindungen (Tab.1) erwiesen sich als luftstabil.

Die IR-Spektren (Tab.1) zeigen nur eine scharfe Bande für die NC-Valenzschwingung ($2105 - 2125 \text{ cm}^{-1}$), die damit um $20 - 30 \text{ cm}^{-1}$ über der des freien Isocyanidliganden ($\nu(\text{NC}) = 2095 \text{ cm}^{-1}$) ⁴⁵⁾ liegt. Ein entsprechender Anstieg der CN-Valenzschwingungsfrequenzen wird auch bei Koordination anderer Isocyanide an das Pentacarbonylmetallfragment beobachtet. So findet sich z.B. die $\nu(\text{NC})$ -Absorption von freiem CH_3NC bei 2157 cm^{-1} und die von $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{CNCH}_3$ bei 2178 cm^{-1} ⁴⁷⁾. Der Ersatz der Methylsubstituenten an Silicium und Zinn durch Phenyl hat keinen merklichen Einfluß auf die Lage der CO-Schwingungen.

Natürlich ist IR-spektroskopisch nicht mit letzter Sicherheit zu entscheiden, ob eine Cyanidgruppe über das C- oder das N-Atom ans Übergangsmetall koordiniert ist. Verlässliche Aussagen hierüber sind in erster Linie von ^{13}C - und ^{14}N -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zu erwarten.

Das ^{13}C -Signal von Me_3SiCN tritt bei $\delta = 126 \text{ ppm}(\text{TMS})$ ⁴⁷⁾ und damit in einem Bereich auf, der auch für C-Nitrile (z.B. CH_3CN : $\delta = 118,2 \text{ ppm}(\text{TMS})$) ¹¹⁴⁾ charakteristisch ist. Ebenso weisen ^{14}N -NMR-Messungen ¹¹⁵⁾ eindeutig darauf hin, daß Me_3SiCN überwiegend Nitrilstruktur besitzt. Während nämlich die chemischen Verschiebungen von Isocyanid-Stickstoffatomen im Bereich von $220 - 180 \text{ ppm}(\text{NO}_3^-)$ liegen und generell scharfe Resonanzlinien zu beobachten sind, weist die ^{14}N -Resonanz von Me_3SiCN bei nur 85 ppm eine hohe Halbwertsbreite auf.

Die ^{13}C -NMR-Spektren von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSiMe}_3$ (Xa),

Tabelle 1

Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) von Me_3ECN ,

Ph_3ECN , $\text{M}(\text{CO})_5\text{CNEMe}_3$ und $\text{M}(\text{CO})_5\text{CNEPh}_3$

(M = Cr, Mo, W ; E = Si, Sn)

a = CHCl_3 b = CH_2Cl_2 c = KBr d = Film e = Cyclohexan

Verbindung	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{C-C})$	$\delta(\text{SiMe}_3)$
Me_3SiCN d)	2190m 2090ss			1258m-st ^{c)}
Ph_3SiCN c)	2185m		1483m 1427st	
Me_3SnCN a)	2167s			
Ph_3SnCN c)	2160m 2150sch		1481st 1428st	
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSiMe}_3$ e)	2105s	2029s 1961st 1930ss		1255st ^{c)}
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{CNSiMe}_3$ a)	2115m	2050st 1955sst		1260st ^{c)}
$\text{W}(\text{CO})_5\text{CNSiMe}_3$ c)	2125st	2060st 1945sst		1258st ^{c)}
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSiPh}_3$ b)	2110s	2025m 1955sst	1487s ^{c)} 1430m	
$\text{W}(\text{CO})_5\text{CNSiPh}_3$ b)	2118m	2025st 1950sst	1485s ^{c)} 1428m	

Fortsetzung Tabelle 1

Verbindung	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{C-C})$	$\delta(\text{SiMe}_3)$
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSnMe}_3$ ^{a)}	2114st	2046st 1945sst		
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{CNSnMe}_3$ ^{a)}	2108m	2045st 1980sch 1950sst		
$\text{W}(\text{CO})_5\text{CNSnMe}_3$ ^{a)}	2110m	2040st 1980sch 1940sst		
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSnPh}_3$ ^{b)}	2100m	2033st 1945sst	1480m ^{c)} 1430m	
$\text{W}(\text{CO})_5\text{CNSnPh}_3$ ^{b)}	2095m	2025st 1940sst	1480m ^{c)} 1432m	

Tabelle 2

¹H- und ¹⁴N-NMR-Spektren von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSiMe}_3$ und Me_3SiCN

Chemische Verschiebung δ in ppm rel. TMS (¹H) bzw. rel. NO_3^- (¹⁴N)

¹ H	Verbindung	CH_3	CN	Solvens
	Me_3SiCN	-0,06		CDCl_3
	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSiMe}_3$	0,13		CDCl_3
¹⁴ N	Me_3SiCN		+ 85	flüssig
	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSiMe}_3$		+157	CHCl_3

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSnMe}_3$ (Xb) und $\text{W}(\text{CO})_5\text{CNSnMe}_3$ (Xc) enthalten die erwarteten Linien für die cis- und trans- CO-Liganden, sowie für die Methylsubstituenten. In Anlehnung an Treichel und Shaw ⁴⁷⁾ werden die außergewöhnlich intensitätsschwachen Linien bei $\delta = 183$ ppm (Xa), $\delta = 167$ ppm (Xb) und $\delta = 150$ ppm (Xc) den Isocyanid-Kohlenstoffatomen zugeordnet (Tab.3). Diese Werte unterscheiden sich nicht wesentlich von denen für C-Isocyanidkomplexe ($\delta^{13}\text{C}(\text{NC}) = 117 - 170$ ppm) ¹¹⁶⁾. Anders als in den IR-Spektren ist hier ein deutlicher Einfluß des Metalls auf die Werte der chemischen Verschiebung der C-Atome von CO und CNR festzustellen. Beim Ersatz von Chrom durch Wolfram verschieben sich die Signale um etwa 18 - 21 ppm nach höherem Feld ¹¹⁶⁾. Dieser Trend kann nur teilweise mit dem Anwachsen des diamagnetischen Abschirmungsterms entsprechend der zunehmenden Größe des Metalls erklärt werden ¹¹⁷⁾.

Ebenso lassen die ^{14}N -NMR-Daten von (Xa) ($\delta^{14}\text{N}(\text{NC}) = 157$ ppm(NO_3^-)) den Schluß zu, daß (Xa) Isocyanidstruktur besitzt (Tab.2). Die ^{14}N -Resonanzen bereits vermessener Isocyanidkomplexe liegen zwischen $\delta = 150$ und 221 ppm ¹¹⁸⁾.

Tabelle 3

^{13}C -NMR-Spektren von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$, $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}'$, L und L'
 (L = Me_3SiNC , L' = Me_3SnNC)

Chemische Verschiebung δ in ppm rel. TMS interner Standard

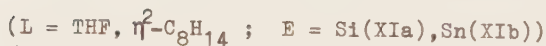
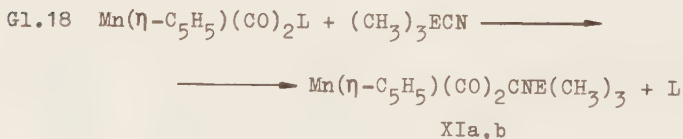
Verbindung	CN	CH_3	cis CO	trans CO	Solvens
$\text{Me}_3\text{SiCN}^{47}$	126,0	-2,6			CDCl_3
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSiMe}_3$	183,8	-0,3	215,6	217,6	CD_3COCD_3
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSnMe}_3$	167,9	-1,0	216,4	219,0	CD_3COCD_3
$\text{W}(\text{CO})_5\text{CNSnMe}_3$	156,1	-0,9	195,2	198,2	CD_3COCD_3
Me_3SnCN	128,9	-4,0			CD_3COCD_3

Das Massenspektrum von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ zeigt den erwarteten Molekülpeak bei $m/e = 477$ und den charakteristischen, stufenweisen CO - Verlust von M^+ (Tab. 6).

II.1.2. Darstellung und Eigenschaften von



Zur Darstellung von $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNE}(\text{CH}_3)_3$ (XI) kann von zwei verschiedenen Mangankomplexen, nämlich von $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{THF}$ oder von $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta\text{-C}_8\text{H}_{14})(\text{CO})_2$ ausgegangen werden (Gl.18).



Auch hier sollte durch IR-spektroskopische Messungen in regelmäßigen Abständen Einblick in den Isomerisierungsmechanismus von $(\text{CH}_3)_3\text{ECN}$ am Metall gewonnen werden. Wie schon bei der Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ (vgl.II.1.1.) sind jedoch auch hier aufgrund der großen Verdünnung der Photolyselösung keine Nitril- ($\text{Mn} - \text{NCSi}(\text{CH}_3)_3$) und Isocyanid- ($\text{Mn} - \text{CNSi}(\text{CH}_3)_3$) Banden auffindbar. Allerdings führten auch Versuche mit hochkonzentrierten Lösungen von $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{THF}$ nicht zum Ziel. Hier bildet sich offensichtlich leicht das stabile $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$ zurück.

Beschränkt man die Reaktionsdauer von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ mit $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{THF}$ auf etwa drei Stunden, so färbt sich die zuerst blutrote THF-Lösung allmählich orangegelb. Zieht man jetzt das Lösungsmittel ab, so zeigt sowohl das IR-Festkörper-

als auch das IR-Lösungsspektrum des braungelben Rückstands zwei Banden im Bereich von 2040 und 2150 cm^{-1} , sowie vier im Bereich von 1860 bis 1940 cm^{-1} .

Durch Vergleich mit dem IR-Spektrum des auf anderem Weg dargestellten Komplexes XIa ¹¹⁹⁾ konnte die Bande bei 2040 cm^{-1} der $\nu(\text{NC})$ -Schwingung des Isocyanidliganden zugeordnet werden, die damit deutlich längerwellig liegt als im freien $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (Tab.4).

Tabelle 4

Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) von

$\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNEMe}_3$, $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{NCSiMe}_3$ und

$\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{NCCH}_3$ (E = Si, Sn) $\text{Cp}=\eta\text{-C}_5\text{H}_5$

a= CH_2Cl_2 b= KBr

Verbindung	$\nu(\text{CN})$ a)	$\nu(\text{CO})$ a)	$\delta(\text{SiMe}_3)$ b)
$\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$	2035st	1941sst 1890st	1255st
Gemisch aus			
$\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$	2035st	1933sst 1890st-sst	1255m
+			
$\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{NCSiMe}_3$	2155m	1933sst 1863st	1255m
$\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{CNSnMe}_3$	2030st	1923sst 1873sst	
$\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_5\text{NCCH}_3$ ¹⁰⁵⁾	2234st b)	1920sst, br 1840sst, br	

Die Bande bei 2150 cm^{-1} kann somit nur mehr von einem Nitril-komplex $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{NCSi}(\text{CH}_3)_3$ (XII) stammen, zu dem auch die beiden CO-Frequenzen bei 1937 und 1860 cm^{-1} gehören. Auch hier liegt die $\nu(\text{CN})$ -Bande niedriger als im freien Liganden $((\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$: 2190 cm^{-1}), während z.B. in Acetonitril-komplexen ein positiver $\Delta\nu(\text{CN})$ -Wert* ($+12\text{ cm}^{-1}$) festzustellen ist (106, 105, 121).

Nach dem IR-Spektrum handelt es sich also bei dem Reaktionsprodukt XIa,b um ein Gemisch zweier isomerer Komplexe (Gl.18) $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3$ (XIa) und $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{NCSi}(\text{CH}_3)_3$ (XII).

Setzt man $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14})(\text{CO})_2$ mit überschüssigem $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ um (Gl.20), so erhält man nach etwa 18-stündigem Rühren bei 75°C wiederum ein Gemisch von XIa und XII. Bei Raumtemperatur ist selbst nach 24 Stunden keine merkliche Reaktion erfolgt.

Daß im Isomerengemisch XIa und XII tatsächlich die Nitrilform zugegen ist, wird des weiteren durch ^{13}C -NMR-Spektren bestätigt. Die zwei Linien für C_5H_5 -Liganden bei 82,6 und 81,9 ppm (TMS) sind ein starker Hinweis auf zwei verschiedene Substanzen, und das kleine Signal bei 130,7 ppm ist eindeutig einer Nitrilspezies (XII) zuzuordnen, wie ein Vergleich mit $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{NCCH}_3$ ergibt (Tab.5). Die Linie des Isocyanid-Kohlenstoffs, die im Vergleichspräparat bei 208 ppm liegt (119), ist nicht aufzufinden. Bei einem Linienverhältnis der beiden C_5H_5 -Werte von $-\text{CN}/\text{NC}- \approx 2:1$

* $\Delta\nu(\text{CN}) = \nu(\text{CN})_{\text{Komplex}} - \nu(\text{CN})_{\text{freier Ligand}}$

ist offensichtlich die Konzentration des Isocyanidisomeren im Gemisch zu klein, um die äußerst schwache Resonanz noch zu registrieren. Für das Vorliegen der beiden Isomeren XIa und XII sprechen schließlich noch die zwei C_5H_5 -Signale bei $\delta = 4,44$ und $4,30$ ppm (TMS) im 1H -NMR-Spektrum (Tab.5).

Tabelle 5

1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von $Mn(Cp)(CO)_2L$, $Mn(Cp)(CO)_5L'$ und $Mn(Cp)(CO)_5NCH_3$ ($L = Me_3SiNC$, $L' = Me_3SiCN$)

Chemische Verschiebung δ in ppm rel. TMS interner Standard

1H					
Verbindung	CO	C_5H_5	CH_3	CN	Solvens
Gemisch aus					
$Mn(Cp)(CO)_2L$ +		4,44 (S,5H)	0,03 (S,9H)		$CDCl_3$
$Mn(Cp)(CO)_2L'$		4,30 (S,5H)			
^{13}C					
Gemisch aus					
$Mn(Cp)(CO)_2L$ +	233,6	82,6	1,2		d_8 -THF
$Mn(Cp)(CO)_2L'$	224,5	81,9		130,7	
$Mn(Cp)(CO)_2L^{(119)}$	229,1	82,6	0,6	208,6	CD_2Cl_2
$Mn(Cp)(CO)_2-$ $-NCH_3$	234,0	82,9	3,7	133,8	d_8 -THF

Die reine Verbindung XIa läßt sich erhalten, indem man das Gemisch fünf bis sieben Tage bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran rührt. Dabei isomerisiert XII offenbar zu XIa.

Charakteristisch für das Fragmentierungsverhalten des Komplexes $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3$ im Massenspektrum sind die gleichzeitige Abspaltung beider CO-Moleküle aus dem Molekülion und der anschließende Zerfall des primär gebildeten $[\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CN}(\text{SiMe}_3)]^+$ zu $[\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]^+$. Die ebenfalls beobachtete Abspaltung von CH_3 -Radikalen aus dem Molekülion und aus $[\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CNSiMe}_3]^+$ ist offenbar von geringer Bedeutung (Tab.6).

Tabelle 6

Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ und $\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{L}'$ ($\text{L} = \text{Ph}_3\text{SiNC}$, $\text{L}' = \text{Me}_3\text{SiNC}$)

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$			$\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{L}'$		
m/e	Ion	rel.Int.	m/e	Ion	rel.Int.
477	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}^+$	33,4	275	$\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{L}'^+$	15,5
449	$\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}^+$	1,0	260	$[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{L}'\text{-Me}]^+$	0,9
421	$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}^+$	21,4	219	$\text{Mn}(\text{Cp})\text{L}'^+$	74,6
393	$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}^+$	33,4	147	$\text{Mn}(\text{Cp})\text{CNH}^+$	2,0
365	$\text{Cr}(\text{CO})\text{L}^+$	40,9	146	$\text{Mn}(\text{Cp})\text{CN}^+$	2,0
337	CrL^+	100,0	120	$\text{Mn}(\text{Cp})^+$	54,9
285	L^+	35,4	73	SiMe_3^+	100,0
259	$\text{Si}(\text{Ph})_3^+$	68,1	65	Cp^+	2,6
208	$\text{Si}(\text{Ph})_2\text{NC}^+$	33,7	55	Mn^+	7,0
182	$\text{Si}(\text{Ph})_2^+$	40,9			
105	SiPh^+	39,9			

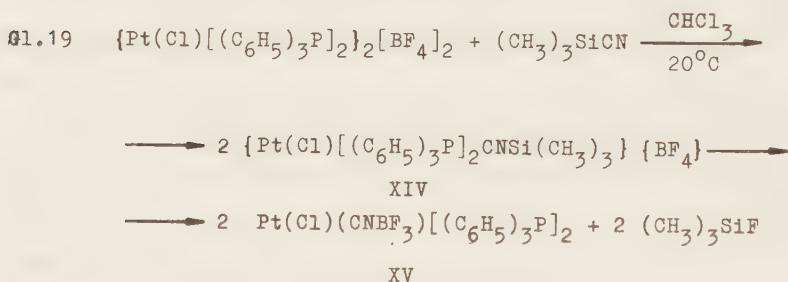
Der ebenso wie XIa als gelbes Pulver erhaltene Komplex $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNSn}(\text{CH}_3)_3$ (XIb) zeigt das sehr zögernde Isomerisierungsverhalten der analogen Siliciumverbindung nicht, sondern ist nur in der reinen Isocyanidform zu gewinnen. Dies wird u.a. durch das Auftreten von nur einer IR-Bande zwischen 2000 und 2100 cm^{-1} bestätigt.

II.1.3. Reaktion von $\{\text{Pt}(\text{Cl})[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\}_2[\text{BF}_4]_2$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$

Fügt man zu einer Suspension von $\{\text{Pt}(\text{Cl})[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\}_2[\text{BF}_4]_2$ (XIII) in Chloroform Cyano(trimethyl)silan, so entsteht zunächst eine klare Lösung, aus der sich nach wenigen Minuten weiße, nadelförmige Kristalle abscheiden.

Das IR-Spektrum der Substanz zeigt eine mittelstarke Bande bei 2220 cm^{-1} (Tab.7), die zweifellos einer CN-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Die charakteristischen Banden der Trimethylsilylgruppe bei 1255 cm^{-1} , 850 cm^{-1} und 765 cm^{-1} fehlen und die typische $\nu(\text{BF}_4)$ -Bande bei $\text{ca. } 1050\text{ cm}^{-1}$ ist verschwunden. Dafür tritt eine neue, intensive und breite Bande bei etwa 1140 cm^{-1} auf, die auf ein BF_3 -Addukt hinweisen könnte. BF_3 -Addukte an Cyanokomplexe wie z.B. $\text{Fe}(\text{CNBF}_3)_2(\text{o-phen})_2$ ¹²²⁾, die "Vaskerverbindung" $\text{Ir}(\text{Cl})(\text{CO})[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2 \cdot \text{BF}_3$ ¹²³⁾ und an Triphenylphosphan $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PBF}_3]$ ¹²³⁾ weisen IR-Absorptionen in einem ähnlichen Bereich auf. Somit erscheint plausibel, daß Cyanotrimethylsilan in einem ersten Reaktionsschritt Spaltung der Chlorbrücken in XIII und Bildung des einkernigen, kationi-

schen Trimethylsilylisocyanid-Komplexes XIV bewirkt; hieran schließt sich vermutlich eine Reaktion mit dem BF_4^- -Anion, in deren Verlauf flüchtiges Fluorotrimethylsilan freigesetzt wird und XV zurückbleibt (Gl. 19).

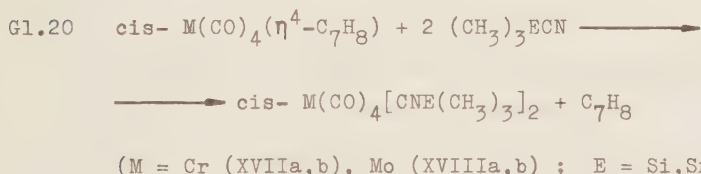


Nach wenigen Tagen hat sich das IR-Spektrum des Feststoffs verändert: Zur $\nu(\text{CN})$ -Bande bei 2220 cm^{-1} der $\text{Pt-C}\equiv\text{N-BF}_3$ -Gruppierung sind zwei weitere intensitätsschwächere Banden bei 2160 und 2135 cm^{-1} getreten. Eine Nachfällung durch Übersichten der Reaktionslösung mit Ether ergab eine Fraktion, die im CN-Bereich lediglich die Bande bei 2135 cm^{-1} zeigt und sich damit als $\text{Pt}(\text{Cl})(\text{CN})[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ (XVI) erweist. Wahrscheinlich gibt das BF_3 -Addukt XV langsam BF_3 ab und geht in XVI über. Nicht auszuschließen ist, daß auch die zu XV isomere Verbindung $\text{Pt}(\text{Cl})(\text{NCBF}_3)[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ im Reaktionsprodukt enthalten ist. Im Falle der Triphenylboraddukte an $\text{Pt}(\text{H})(\text{CN})[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ wurden in der Tat beide Bindungs-isomeren erhalten ⁸⁶⁾.

II.1.4. Darstellung von cis-M(CO)₄[CNE(CH₃)₃]₂

(M = Cr, Mo ; E = Si, Sn)

Vor kurzem berichteten Treichel und Shaw ⁴⁷⁾ über cis-Mo(CO)₄(CNGeR₃)₂ (R = CH₃, C₆H₅) die sich als luftempfindliche und auch thermisch sehr labile Komplexe erwiesen. Im Rahmen dieser Arbeit waren unabhängig davon bereits vorher die ersten Silicium- und Zinnanalogen der Chrom- und Molybdäntetracarbonylreihe dargestellt worden (Gl.20).



Durch mehrstündiges Rühren der Komponenten bei Raumtemperatur bzw. bei etwas höheren Temperaturen (40°C) und anschließendes vorsichtiges Ausfällen mit Pentan bei tiefen Temperaturen (-60 bis -70°C) lassen sich die gewünschten Komplexe als schmutzigweiße bis braungelbe Pulver in mäßigen bis guten Ausbeuten erhalten. Sie erweisen sich auch im festen Zustand als sehr luftempfindlich und können selbst bei -20°C unter Stickstoff nur begrenzte Zeit aufbewahrt werden. Die thermische Stabilität nimmt in der Reihe Chrom < Molybdän und Silicium < Zinn etwas zu.

Die IR-Spektren weisen zwei ν(NC)-Schwingungen im Bereich von 2100 - 2118 cm⁻¹ (A₁) bzw. 2045 - 2055 cm⁻¹ (B₁),

sowie zwei $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen zwischen 1966 und 2005 cm^{-1} (A_1) bzw. 1914 und 1930 cm^{-1} (B_2) auf (Tab.7) und belegen damit die cis-Diisocyanidstruktur von $\text{M}(\text{CO})_4[\text{CNE}(\text{CH}_3)_3]_2$.
Überraschend ordnen Treichel und Shaw IR-Banden um 2180 bis 2135 cm^{-1} den NC-Valenzschwingungen ihrer di- und tri-Isocyantrisorganylgermaniumsubstituierten Carbonylkomponenten zu. Dies ist ein sowohl für Tetracarbonyldiisocyanid als auch für Tetracarbonyldicyanidkomplexe unüblicher Bereich, so daß es sich hier wohl um Absorptionen von Zersetzungsprodukten handelt. Dafür sprechen übrigens auch die unbefriedigenden Analysendaten.

Demgegenüber weisen die $\nu(\text{NC})$ -Absorptionsfrequenzen (Tab.7) der hier vorgestellten Komplexe eindeutig auf reine Diisocyanidverbindungen hin, was zusätzlich durch das ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Mo}(\text{CO})_4[\text{CNSn}(\text{CH}_3)_3]_2$ bestätigt wird (Tab.8).

II.1.5. Darstellung von $\text{fac-M}(\text{CO})_3[\text{CNE}(\text{CH}_3)_3]_3$

(M = Cr, Mo ; E = Si, Sn)

$\text{Fac-Mo}(\text{CO})_3[\text{CNGe}(\text{CH}_3)_3]_3$ ⁴⁷⁾, eine labile, grauweiße Substanz, stellte bisher die einzige, allerdings nur schlecht definierte Verbindung mit drei CNER_3 -Liganden (E = Element der Gruppe IVb) dar. Ihr können nun die extrem thermolabilen und luftempfindlichen Komplexe $\text{fac-Cr}(\text{CO})_3[\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3]_3$ (XIX), $\text{fac-Mo}(\text{CO})_3[\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3]_3$ (XX), $\text{fac-Cr}(\text{CO})_3[\text{CNSn}(\text{CH}_3)_3]_3$ (XXI) und $\text{fac-Mo}(\text{CO})_3[\text{CNSn}(\text{CH}_3)_3]_3$ (XXII) an die Seite gestellt werden. Die Synthesen dieser Verbindungen gelingen nach der

Tabelle 7

Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) von $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$,

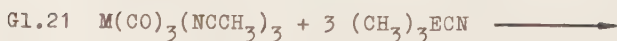
$\text{M}(\text{CO})_3\text{L}_3$ und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{CNBF}_3 \cdot 1/2\text{CHCl}_3$

(M = Cr, Mo ; L = Me_3SiNC , Me_3SnNC)

a = CH_2Cl_2 b = KBr

Verbindung	$\nu(\text{CN})$ a)	$\nu(\text{CO})$ a)	Sonstige Banden
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{Cl})\text{CNBF}_3 \cdot 1/2\text{CHCl}_3$	2220m b) 2160s 2135s		$\nu(\text{CC})=1435\text{st}$ b) 1480st $\nu(\text{BF}_3)=1144\text{st}$
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CNSiMe}_3)_2$	2112m 2045st	2000st 1930sst, br	b) $\delta(\text{SiMe}_3)=1260\text{sst}$
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CNSiMe}_3)_2$	2118st 2057st	2005st 1930sst, br	b) $\delta(\text{SiMe}_3)=1256\text{st}$
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CNSnMe}_3)_2$	2100m 2055m	1996st 1923sst 1890sch	
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CNSnMe}_3)_2$	2100m 2055st	2000st 1914sst, br 1883sch	
$\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CNSnMe}_3)_3$	2085m 2065sch 2030st	1912sst 1852sst, br	
$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CNSiMe}_3)_3$	2200m 2110st b) 2080m 2055sch	1910st, br b) 1810st, br	b) $\delta(\text{SiMe}_3)=1257\text{st}$

in Gl.21 vorgestellten Methode:



XVIX - XXII

(M = Cr, Mo ; E = Si, Sn)

Beim Herunterkühlen der eingeengten und mehrfach filtrierten Lösung auf -78°C fallen die Verbindungen in mittleren Ausbeuten teils als gelbe Pulver, teils als Öl zumeist analysenrein an (Tab.33). Infolge ihrer sehr geringen Stabilität lassen sich diese Substanzen auch in festem Zustand nur kurzzeitig bei Raumtemperatur handhaben.

So konnten insbesondere nur von $\text{Cr}(\text{CO})_3[\text{CNSn}(\text{CH}_3)_3]_3$ (XXI) und $\text{Mo}(\text{CO})_3[\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3]_3$ (XX) befriedigende IR-Spektren erhalten werden, die für eine faciale Anordnung der drei Isocyanidliganden sprechen (Tab.7). Die im Falle der Molybdänverbindung (XX) auftretende mittelstarke Absorption bei 2200 cm^{-1} zeigt entweder durch teilweise Zersetzung gebildetes freies $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ oder nicht vollständig isomerisiertes, komplexgebundenes Nitril an. Eine entsprechende Bande (2195 cm^{-1}) findet sich im Festkörperspektrum von XIX, nicht jedoch in Lösung (CHCl_3). Komplexgemische mit Isocyanato- und Cyanotrimethylsilan wurden mit $[\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ als Metallkomponente erhalten. (vgl. II.1.2.).

Von XXI konnte auch ein ^{13}C -NMR-Spektrum bei tiefen

Temperaturen aufgenommen werden, das neben dem breiten, etwas aufgespaltenen Signal für die CH_3 -Gruppe zwei scharfe Singulets für die CO- bzw. Isocyanid-Kohlenstoffatome bei 225,8 bzw. 195,7 ppm (TMS) erkennen läßt (Tab.8).

Vergleicht man die Isocyanidkohlenstoffsignale der Verbindungen $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSn}(\text{CH}_3)_3$ (Xb), $\text{Mo}(\text{CO})_4[\text{CNSn}(\text{CH}_3)_3]_2$ (XVIIIb) und $\text{Cr}(\text{CO})_3[\text{CNSn}(\text{CH}_3)_3]_3$ (XXI), so ist selbst unter Berücksichtigung der um etwa 10 ppm differierenden chemischen Verschiebungen beim Ersatz von Chrom durch Molybdän ¹¹⁶⁾ klar festzustellen, daß die Resonanzen mit steigendem Substitutionsgrad zu tieferem Feld wandern, d.h. geringe Abschirmung des Isocyanidkohlenstoffatoms anzeigen.

Tabelle 8

^{13}C -NMR-Spektren von $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CNSnMe}_3)_2$ und $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CNSnMe}_3)_3$

Chemische Verschiebung δ in ppm rel. TMS interner Standard

Verbindung	CO	CN	CH_3	Solvens
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CNSnMe}_3)_2$	204,6	170,9	-1,1	d_6 -Aceton
$\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CNSnMe}_3)_3$	225,8	195,7	-1,9	CD_2Cl_2

II.1.6. Übergangsmetallkomplexe mit $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CN})_2$ -Brücken

1.6.1. Einfachverbrückte Übergangsmetallkomplexe

Während Diisocyanid-verbrückte Komplexe wie $[\text{M}(\text{CO})_5]_2 - (\text{CN})_2\text{C}_2\text{H}_4$ ⁷⁾ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) oder $\text{Rh}_2[\text{CN}(\text{CH}_2)_3\text{NC}]_4\text{Cl}_2$ ^{125, 126)} schon längere Zeit bekannt sind, konnten Metallverbindungen mit geminalen Diisocyaniden in Brückenposition bisher nicht synthetisiert werden, da hierzu die freien Isocyanide nicht zur Verfügung standen. 1,1-Diisocyanomethan wurde nur in situ erzeugt und durch seine Folgereaktion mit Cyclohexenyl-piperidin und benzolischer HN_3 -Lösung nachgewiesen ¹²⁷⁾. Erst kürzlich gelang es, die 1,1-Diisocyanidbrücken in $(\text{CO})_5\text{CrCNCH}(\text{OCH}_3)\text{NC} - \text{Cr}(\text{CO})_5$ ¹²⁸⁾, $(\eta - \text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Fe}(\text{CNBF}_2\text{NC})_2\text{Fe}(\text{CO})(\eta - \text{C}_5\text{H}_5)$ ¹²⁹⁾, $[\text{Net}_4][(\text{CO})_5\text{CrNCBF}_2\text{NCr}(\text{CO})_5]$ ¹²⁸⁾, $(\text{CO})_5\text{CrCNCONCCr}(\text{CO})_5$ ¹³⁰⁾ und $(\eta - \text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CNCONC}(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta - \text{C}_5\text{H}_5)$ ¹¹⁹⁾ durch ihre Synthese am Komplex zu erhalten.

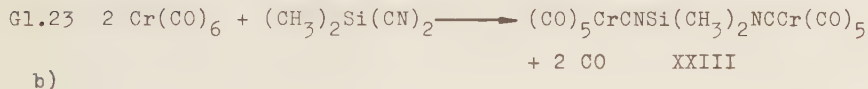
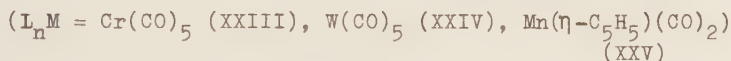
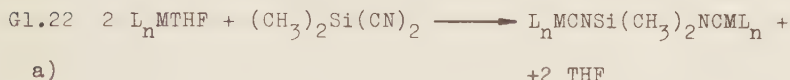
Dicyanodimethylsilan liegt, wie IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, als Cyanid/Isocyanid-Gemisch vor, bei dem die Cyanidform überwiegt. Neben einer starken Bande bei 2195 cm^{-1} findet sich noch eine schwächere bei 2090 cm^{-1} (Tab. 9), die der Isocyanidabsorption zugeordnet werden kann.* Ebenso sind im ^{13}C -NMR-Spektrum jeweils zwei Linien bei 178,8 und 121,8 ppm (Isocyanid- bzw. Cyanid-C) sowie bei 0,7 bzw. -3,6 ppm (CH_3) zu beobachten. Inwieweit "gemischte" Cyanid/Isocyanidmoleküle $\text{CNSi}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$ neben den symmetrischen

* Das Intensitätsverhältnis dieser beiden Banden in CHCl_3 -Lösung beträgt etwa 8:1.

Formen vorliegen, ist aus diesen Daten nicht zu entscheiden (Tab.10).

Für die Darstellung von Komplexen des Typs

$\text{L}_n\text{MCNSi}(\text{CH}_3)_2\text{NCML}_n$ wurden folgende Umsetzungen durchgeführt:



Die Wolframverbindung (XXIV) und der Mangankomplex (XXV) wurden ausschließlich nach Gl.22 erhalten. Die Komplexe fallen als gelbe bis schmutzigweiße Substanzen an, die sich durch Umkristallisieren aus warmem Benzol bzw. Methylenchlorid unter ziemlichem Ausbeuteverlusten reinigen lassen. Die Verbindungen erweisen sich als luftempfindlich und werden bei längerem Aufbewahren bei Raumtemperatur selbst unter Stickstoffatmosphäre allmählich dunkler. Die durch Metathesereaktion (Gl.24)

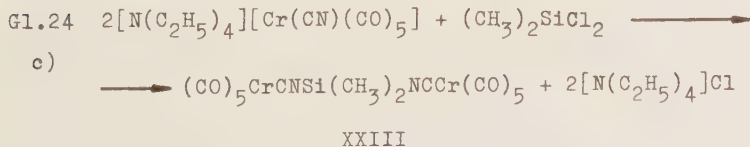


Tabelle 9

Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) von $[\text{M}(\text{CO})_5]_2\text{L}$,
 $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_2]_2\text{L}$, $[\text{M}(\text{CO})_4]_2[(\text{CN})_2\text{SiMe}_2]_2$, $[\text{Net}_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]$
 und L . ($\text{L} = \text{Me}_2\text{Si}(\text{CN})_2$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)

a = CHCl_3	b = CH_2Cl_2	c = THF	d = KBr
Verbindung	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	$\delta(\text{SiMe}_3)$
$[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{L}$ ^{a)}	2105s* 2120m** c) 2095s	2030m* 1948sst, br 2045m** 1950sst, br	1264m ^{d)}
$[\text{W}(\text{CO})_5]_2\text{L}$ ^{b)}	2105s	2025m 1950sst, br	1255m ^{d)}
$[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_2]_2\text{L}$ ^{a)}	2035st 2018st	1943st 1903sst, br	1257m ^{d)}
$[\text{Cr}(\text{CO})_4]_2\text{L}_2$ ^{d)}	2188st 2109m 2080st 2027m	1990m, br 1910sst, br 1850sch	1260m
$[\text{Mo}(\text{CO})_4]_2\text{L}_2$ ^{d)}	2186m-st 2107st 2078m 2042st	1975st, br 1920sst, br 1860sch	1266m
$[\text{Net}_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]$ ^{c)}	2100m	2059m-st 1917st 1887sst	
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{CN})_2$ ^{a)}	2195st 2095m		

* Darstellung nach Reaktionsweg a

** Darstellung nach Reaktionsweg b

erzeugte Substanz (XXIII) konnte nur im Gemisch mit $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ isoliert werden.

Die IR-Spektren von XXIII und XXIV zeigen neben den (A_1)-und (E)-Schwingungen der CO-Liganden bei $2020 - 2030 \text{ cm}^{-1}$ (A_1) bzw. $1930 - 1950 \text{ cm}^{-1}$ (E) nur eine Bande im $\nu(\text{NC})$ -Bereich bei $2105 - 2110 \text{ cm}^{-1}$. Im Gegensatz dazu spaltet die $\nu(\text{NC})$ -Absorption von XXV im Lösungsspektrum in zwei Banden bei 2035 und 2018 cm^{-1} ($A_1 + B_1$) auf, wie das bei C_{2v} -Symmetrie des zweikernigen Komplexes zu erwarten ist. Das Fehlen einer entsprechenden Aufspaltung im Falle der Pentacarbonylkomplexe XXIII und XXIV ist vermutlich auf ein zufälliges Zusammenfallen der symmetrischen und antisymmetrischen $\nu(\text{NC})$ -Kombinationen zurückzuführen.

Das ^1H -NMR-Spektrum von XXV zeigt nur ein Signal bei $4,5 \text{ ppm}$ für die C_5H_5 -Gruppe und schließt damit das Vorliegen eines Isomerengemisches aus. Da die Probelösung bereits während der Messung trüb wird, ist ein kleiner Peak bei $-1,6 \text{ ppm}$ wahrscheinlich auf ein Zersetzungsprodukt zurückzuführen.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum von XXV ist neben den erwarteten Linien der CO-Liganden und CH_3 -Gruppen nur eine scharfe Resonanzlinie für den C_5H_5 -Liganden bei $82,2 \text{ ppm}$ zu finden. Verglichen mit dem einkernigen $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ (vgl. II.1.2.) erfährt das Signal des Isocyanidkohlenstoffatoms in XXV (Tab.10) eine Hochfeldverschiebung um etwa 20 ppm . Eine noch größere Verschiebung des Isocyanidkohlenstoffsignals zu höherem Feld ($\delta = 129,2 \text{ ppm}$) wird bei dem aus $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CN})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ und COCl_2 dargestellten zwei-

kernigen Komplex $(\eta-C_5H_5)Mn(CO)_2CNCONC(CO)_2Mn(\eta-C_5H_5)$ ¹¹⁹⁾ beobachtet.

Problematisch ist die Zuordnung einer verschwindend kleinen, nur wenig oberhalb des Rauschpegels angesiedelten Resonanzlinie im ^{13}C -NMR-Spektrum von XXIII.* Ihre Lage bei 137,1 ppm würde mehr für einen Nitrilkomplex sprechen, obwohl das IR-Spektrum hierfür kein Indiz liefert. Andererseits sind durchaus auch an Isocyanidverbindungen chemische Verschiebungen in diesem Bereich aufgefunden worden, so bei N-Isocyanidkomplexen wie $Cr(CO)_5CNC(C_2H_5)_2$ ($\delta^{13}C(NC)=139,2\text{ppm}$) ¹³¹⁾. Im Gegensatz dazu zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum der nach Gl.24 erhaltenen Produkte neben den CO-Signalen der Ausgangssubstanz $[N(C_2H_5)_4][Cr(CN)(CO)_5]$ zwei kleine Peaks, die möglicherweise von XXIII und/oder $Cr(CO)_5CNSi(Cl)(CH_3)_2(?)$ herrühren (Tab.10). Entsprechend weist auch das IR-Spektrum des Produktgemisches zwei $\nu(NC)$ -Absorptionen ($2095, 2120\text{ cm}^{-1}$) auf (Tab.9).

* Die problematische Qualität des Spektrums geht auch daraus hervor, daß die Resonanz des transständigen CO-Liganden nicht auffindbar ist.

Tabelle 10

^{13}C -NMR-Spektren von $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{L}$, $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_2]_2\text{L}$,
 $[\text{NEt}_4][\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ und L ($\text{L} = \text{Me}_2\text{Si}(\text{CN})_2$)

Chemische Verschiebung δ in ppm rel. TMS interner Standard

Verbindung	CO	CN	C_5H_5	CH_3	Solvens
$[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{L}^*$	215,5	137,1		-0,7	d_6 -Aceton
$[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{L}^{**}$	221,5 220,8 218,1 216,2	168,3? 165,5?		56,0 ^{x)} 10,5 ^{xx)}	d_6 -Aceton
$[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_2]_2\text{L}$	229,1	185,2	82,2	0,4	d_8 -THF
$[\text{NEt}_4][\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$	222,0 219,3	147,2		52,3 ^{x)} 7,4 ^{xx)}	d_6 -Aceton
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{CN})_2$		178,8 121,8		0,7 -3,7	d_6 -Aceton

* Darstellung nach Reaktionsweg a

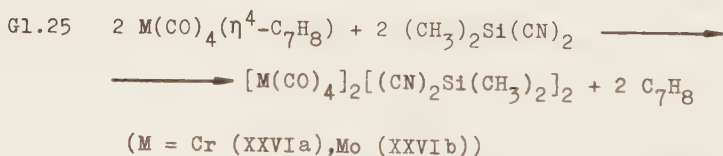
** Darstellung nach Reaktionsweg c

x) CH_2CH_3 xx) CH_2CH_3

II.1.6.2. Zweifach Diisocyanid-verbrückte Übergangsmetall-
komplexe des Typs $(\text{CO})_4\text{M}[(\text{CN})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{M}(\text{CO})_4$
 $(\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo})$

Über zweifach Diisocyanid-verbrückte Eisen(II)-Komplexe des Typs $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Fe}(\text{CNEX}_2\text{CN})_2\text{Fe}(\text{CO})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)$ ¹²⁹⁾ ($\text{E} = \text{B}, \text{Al}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Br}, \text{C}_6\text{H}_5$) und verbrückte 1:1-, 1:2- und 1:3-Addukte von $\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{phen})_2$ mit Halogeniden der Elementgruppe IVb ¹³²⁾ wird in der Literatur berichtet. Neutrale Metall(O)-Komplexe mit zwei $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CN})_2$ -Liganden in Brückenposition sind bisher jedoch unbekannt.

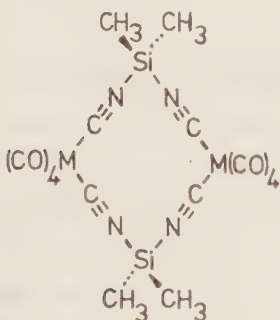
Versetzt man $\eta^4\text{-2,2,1-Bicycloheptadien(tetracarbonyl)}$ chrom oder -molybdän in CH_2Cl_2 mit der äquimolaren Menge Dicyanodimethylsilan bei Raumtemperatur (Gl.25), so scheidet sich in beiden Fällen ein gelbes Pulver aus, das wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht weiter gereinigt werden kann.



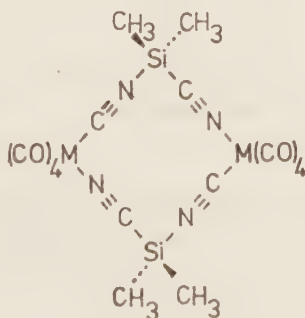
Lösungsversuche in Aceton und Methanol führten jeweils zur Zersetzung der Substanzen, die auch in trockenem Zustand bei Raumtemperatur labil sind.

Überraschenderweise zeigen die IR-Festkörperspektren anstatt der erwarteten zwei $\nu(\text{NC})$ -Banden (D_{2h} : $\text{B}_{2u} + \text{B}_{3u}$) vier

Absorptionen im Isocyanidbereich (Tab.9). Geht man davon aus, daß der freie Ligand $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CN})_2$ als CN/NC-Isomerengemisch vorliegt und am Metall eine mehr oder weniger starke Tendenz zur Umlagerung in die Isocyanidform besteht (vgl.I.1.2.), so ist denkbar, daß neben der erwarteten all-Isocyanidstruktur XXVIIa auch ein Komplex mit nur teilweise isomerisierter Cy-anosilangruppe - möglicherweise XXVIIb - aus dem Reaktionsmedium rasch ausfällt.



XXVIIa



XXVIIb

Komplex XXVIIb, in dem Cyanid- und Isocyanidliganden sowohl in bezug auf das Übergangsmetall als auch in bezug auf das Siliciumatom gleichverteilt sind, ließe eine $\nu(\text{NC})$ -Isocyanid- $[\text{B}_u]$ und eine $\nu(\text{CN})$ -Cyanid-Bande $[\text{B}_u]$ (2186 cm^{-1}) erwarten, die zusammen mit den Absorptionen von XXVIIa die beobachteten vier Banden auch im Hinblick auf die Frequenzlagen erklären würden. Die im KBr-Spektrum schlecht aufgelösten und breiten $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von XXVIIa und XXVIIb bei etwa 1980 bis

1990 cm^{-1} (A_1) und 1910 bis 1930 cm^{-1} (A_1, B_1, B_2) liegen im üblichen Bereich (Tab.9)(vgl.II.1.4.).

Wegen der hohen Zersetzlichkeit der Substanzen in Lösung und ihrer Schwerlöslichkeit waren ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen zur weiteren Abklärung ihrer Strukturen nicht möglich.

II.2. Reaktionen an Komplexen des Typs $\text{M}(\text{CO})_5\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3$ (M = Cr, W)

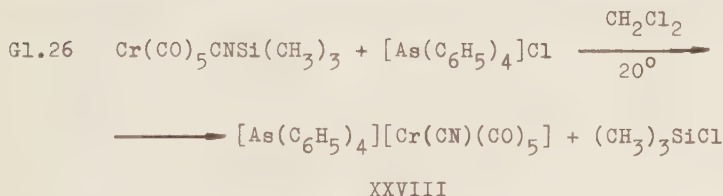
Obwohl der an C oder N gebundene Trimethylsilylrest als gute Abgangsgruppe gilt ^{133,134}), ist über Reaktionen am komplexgebundenen $(\text{CH}_3)_3\text{SiNC}$ nichts bekannt. Lediglich Seyferth und Kahlen ⁹⁾ berichten über eine rasch verlaufende Hydrolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3$, die zu $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ und nicht identifizierten Produkten führt.

Ziel der im folgenden beschriebenen Untersuchungen war es zunächst, durch Substitution von $-\text{ER}_3$ in $\text{L}_n\text{M}-\text{CNER}_3$ neuartige Isocyanide am Komplex zu synthetisieren. Es zeigte sich jedoch, daß selbst Substanzen wie z.B. Pikrylchlorid, Tosylchlorid, HCl-Gas, Dischwefeldichlorid, Phenylsulfenylchlorid und Trichlormethylsulfenylchlorid mit Silyl- und Stannylisocyanid-Komplexen nicht reagieren. Erst bei Einsatz stark polarisierter kovalenter bzw. ionischer Chloride $\text{R}^{\delta+}\cdots\cdots\text{Cl}^{\delta-}$ wird die Si-N-Bindung gespalten:



II.2.1. Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3$ mit Tetraphenylarsoniumchlorid

Läßt man Tetraphenylarsoniumchlorid in Methylenchlorid etwa einen Tag bei Raumtemperatur auf $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSiMe}_3$ (Xa) einwirken, so erhält man in sehr guten Ausbeuten salzartiges XXVIII in Form eines gelben Pulvers, das beim Umfällen aus



CH_2Cl_2 /Petrolether in gelben Nadeln auskristallisiert (Gl.26). Das IR-Spektrum von XXVIII ist im $\nu(\text{NC})$ - und $\nu(\text{CO})$ -Bereich mit dem von $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ weitgehend identisch (Tab.11).

II.2.2. Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3$ mit Chlortriphenylmethan

Triethylchlorid reagiert mit Pentacarbonyl(isocyano-trimethylsilan)chrom und - wolfram glatt nach Gl.27.

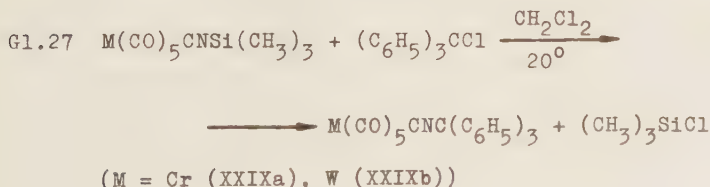


Tabelle 11

Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) von

$[\text{AsPh}_4][\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ und $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$

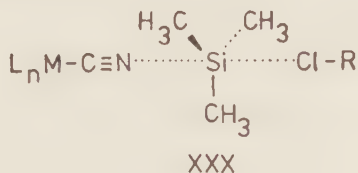
($\text{L} = \text{CNC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NC}$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CN}$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$)

a= KBr b= CHCl_3 c= Cyclohexan

Verbindung		$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$
$[\text{AsPh}_4][\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]^{\text{a)}}$	a)	2115s	2050m	1483m
	b)	2122m	1920sst, br 2055m 1983sch 1940sst, br	1440m
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	a)	2163st	2065st 1992st 1946sst, br	
	c)	2145m	2058st 1958sst	
$\text{W}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	a)	2155st	2065st 1940sst	1490m
	c)	2146m	2057st 1955sst	1444st
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NC}$	a)	2105m	2020st 1997s 1985s 1975s 1930sst, br	1480m 1430m
	c)	2100m	2015st 1960sst 1934s	
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CN}$	a)	2175s	2070st 1992s 1965sst, br 1925sst, br	1478m 1432m
	b)	2185s	2075st 1998s 1955sst	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCN}$	b)	2172m	1482st 1435st	

Die gelblichen, nadelförmigen Kristalle des Reaktionsprodukts XXIX zeigen im IR-Spektrum CN-Streckschwingungen im typischen Isocyanid-Bereich (Tab.11).

Die Reaktivität des CNER_3 -Liganden gegenüber anionischem Chlor und das Ausbleiben einer Reaktion mit elektrophilen Halogeniden legen einen Reaktionsverlauf nahe, in dem das vor- gebildete Chloridion nucleophil am Siliciumatom unter Ausbil- dung eines Übergangszustands (XXX) angreift ($\text{S}_{\text{N}2}$) ¹³⁵⁻¹⁴¹).



Nach Abspaltung des Chlortrimethylsilans entsteht das stabile Anion $[\text{M}(\text{CN})(\text{CO})_5]^-$, an das sich dann $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$ bzw. der Triphenylmethylrest, der ebenfalls kurzzeitig eine posi- tive Ladung stabilisieren kann, anlagert.

II.2.3. Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3$ mit Chlordiphenylphosphan

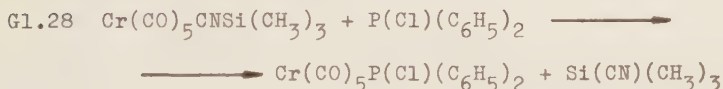
Aus der Umsetzung der Cyanokomplexe $\text{Na}[\text{Mn}_2(\text{CN})-(\text{CO})_9]$ ¹⁴²⁾ und $\text{K}[\text{Mn}(\text{CN})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ ¹⁴³⁾ mit Chlordiphenylphosphan wurden die ersten P-Isocyanidkomplexe erhalten. Eine entsprechende Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSiMe}_3$ sollte diese interessante Stoffklasse in homogener Reaktion zugänglich machen. Aufgrund des kovalenten Charakters der Chlor-Phosphorbindung mußte jedoch damit gerechnet werden, daß keine Umsetzung erfolgt (vgl. II.2., S.44).

Überraschend läßt sich aus der 1:1 Mischung der beiden Reaktionspartner Xa und $\text{ClP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ nach einer Stunde eine weiße, kristalline Substanz isolieren, in deren IR-Spektrum die typischen $\delta(\text{CH})$ - und $\rho(\text{CH})$ -Absorptionen der SiMe_3 -Gruppe fehlen. Stattdessen sind eindeutig Phenylschwingungen auszumachen, die für den Einbau einer $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppierung sprechen (Tab.11). Die naheliegende Formulierung der neuen Komplexverbindung (XXXI) als $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ läßt sich jedoch nicht halten. Das ^{31}P -NMR-Signal bei -53,6 ppm (rel. H_3PO_4) weist ausdrücklich auf P-Koordination hin (Tab.13).

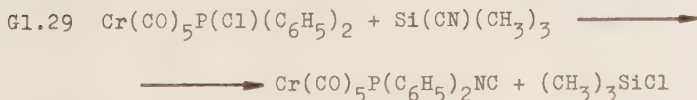
Um die Struktur von XXXI letztlich zu klären wurde aus $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CN}$ $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CN}$ (XXXII) synthetisiert und mit XXXI verglichen. Dabei stellte sich heraus, daß der in rautenförmigen, gelben Kriställchen anfallende Komplex XXXII und Verbindung XXXI nicht identisch sind. Neben den Carbonylschwingungen A_1 und E bei 2075 und 1955 cm^{-1}

erscheint im IR-Spektrum von XXXII noch eine schwache Bande bei 2185 cm^{-1} , die der Cyanidschwingung zuzuordnen ist (Tab.11)* und im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt derselbe Komplex ein Signal bei $118,1\text{ ppm}$, das durch Vergleich mit dem freien Liganden $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCN}$ ($\delta^{13}\text{C}(\text{CN})=119,8\text{ ppm rel. TMS}$) unschwer als Linie des Cyanokohlenstoffs identifiziert wird. Demnach sind die ^{13}C -Resonanzen von XXXI bei $135,2$ und $134,8\text{ ppm}$ folgerichtig einem Isocyankohlenstoff zuzuordnen. Die Aufspaltungen des Isocyan- und des Phenylsignals können mit einer $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})$ -Kopplung im System $-\text{P}-\text{N}\equiv\text{C}$ erklärt werden, deren Wert mit Literaturdaten anderer P-C-Systeme übereinstimmt ¹⁴⁴) (Tab.12).

Als plausibler Reaktionsweg für die Bildung eines P-kordinierten Isocyanphosphankomplexes bietet sich die Isocyanid-/Phosphan-Substitution



mit nachfolgendem Halogenid/Cyanidaustausch an.



Um diesen Mechanismus zu erhärten, wurde schließlich noch

* Der freie Ligand $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCN}$ ¹⁴⁵⁻¹⁴⁷) absorbiert bei 2170 cm^{-1} [$\nu(\text{CN})$].

Tabelle 12

^{13}C -NMR-Spektren von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PPh}_2\text{NC}$, $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PPh}_2\text{CN}$ und PPh_2CN

Chemische Verschiebung δ in ppm rel. TMS int. Standard

$^2\text{J}_{(\text{P}-\text{C})}$ -Kopplungen [Hz] in Klammern

Verbindung	cis CO	trans CO	CN	C_6H_5	Solvens
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PPh}_2\text{NC}$	214,6	216,5	134,9 (11)	131,8 131,6 130,9 129,8 129,5	d_6 -Aceton
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PPh}_2\text{CN}$	212,1	215,8	118,1 167,5?	130,5 131,9 131,4 130,9 129,5	d_6 -Aceton
PPh_2CN			119,8	134,3 133,4 131,6 130,4 130,1	d_6 -Aceton

Tabelle 13

^{31}P -NMR-Spektren von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PPh}_2\text{NC}$, $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PPh}_2\text{CN}$ und PPh_2CN

Chemische Verschiebung δ in ppm rel. H_3PO_4 externer Standard

Verbindung	P	Solvens
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PPh}_2\text{NC}$	-53,6	d_6 -Aceton
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PPh}_2\text{CN}$	-60,5	d_6 -Aceton
PPh_2CN	+34,4	d_6 -Aceton

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit Trimethylcyanosilan zur Reaktion gebracht. Entgegen der Erwartung erwies sich das hier erhaltene Produkt jedoch als identisch mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CN}$ (XXXII), so daß eine plausible Deutung des durch die Gleichungen 30 und 31 beschriebenen Reaktionsverlaufs noch aussteht.

Das Fragmentierungsverhalten im Massenspektrum von XXXI ist durch zwei gleichzeitig verlaufende Zerfallsprozesse charakterisiert.

- a. Ausgehend vom Molekülion spaltet sich zunächst die NC-Gruppe ab. Überraschenderweise tritt jedoch nicht die für $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$ zu erwartende neue Linie $m/e=377$ auf, sondern das um eine Massenzahl schwerere Ion $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}]^+$. Anschließend erfolgt die übliche sukzessive Abgabe von CO bis hin zum intensitätsstarken $[\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}]^+$.
- b. Unter Erhaltung der Sequenz $[\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NC}]^+$ zerfällt das Molekülion unter CO-Verlust zum ebenfalls intensitätsstarken $[\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NC}]^+$, welches sodann weiter fragmentiert (Tab.14).

Versuche durch Umsetzung der Verbindungen XXXI und XXXII mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ P-NC- bzw. P-CN- verbrückte Komplexe aufzubauen, blieben erfolglos. Ein Mangankomplex dieses Typs $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{MnCN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$ wurde kürzlich von M. Höfler dargestellt ¹⁴³).

Tabelle 14

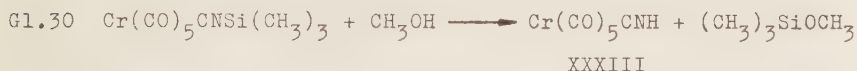
Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von

$\text{Cr}(\text{CO})_6\text{PPh}_2\text{NC}$

m/e	Ion	rel.Int.
403	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PPh}_2\text{NC}^+$	6,1
378	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PPh}_2\text{H}^+$	13,4
376	$\text{Cr}(\text{CO})_4\text{PPh}_2\text{NCH}^+$	1,2
375	$\text{Cr}(\text{CO})_4\text{PPh}_2\text{NC}^+$	1,2
350	$\text{Cr}(\text{CO})_4\text{PPh}_2\text{H}^+$	6,1
347	$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{PPh}_2\text{NC}^+$	4,9
322	$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{PPh}_2\text{H}^+$	14,6
319	$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_2\text{NC}^+$	4,9
294	$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_2\text{H}^+$	8,5
291	$\text{Cr}(\text{CO})\text{PPh}_2\text{NC}^+$	8,5
266	$\text{Cr}(\text{CO})\text{PPh}_2\text{H}^+$	17,1
263	$\text{CrPPh}_2\text{NC}^+$	37,8
238	CrPPh_2H^+	58,5
237	CrPPh_2^+	6,1
211	PPh_2NC^+	26,8
186	PPh_2H^+	64,6
185	PPh_2^+	23,2
160	CrPPh^+	36,6
109	PPhH^+	32,9
108	PPh^+	100,0
52	Cr^+	51,2

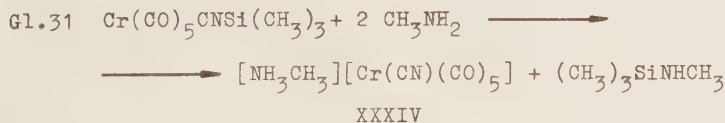
II.2.4. Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3$ mit Methanol

Rührt man $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSiMe}_3$ 20 Stunden in absolutem Methanol bei Raumtemperatur, so erhält man in schlechten Ausbeuten ein braunes Pulver, das durch Sublimation leicht gereinigt werden kann (Gl.30).



Das IR-Spektrum der erhaltenen, leicht gelben Kristalle von XXXIII zeigt eine mittelstarke, breite $\nu(\text{NH})$ -Bande bei 3493 cm^{-1} und eine sehr schwache $\nu(\text{NC})$ -Bande bei 2110 cm^{-1} (Tab.15). XXXIII erweist sich damit als identisch mit dem von R.B.King⁵²⁾ aus $\text{Na}[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ und HCl synthetisierten Pentacarbonyl (isoblausäure)chrom(0). Wie schon bei den Umsetzungen von Xa mit ionisch gebauten Chloriden ist auch hier primär ein nucleophiler Angriff des Sauerstoffatoms von Methanol auf die "Rückseite" der Trimethylsilylgruppe zu diskutieren (135-141).

II.2.5. Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3$ mit Methylamin



Wie Gl.31 zeigt, reagieren Amine mit Xa prinzipiell gleich.

Tabelle 15

Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) von $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$

($\text{L} = \text{CNH}$, CNNH_3CH_3 , $\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$, $\text{CNC}(\text{Ph})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COPh}$,

$\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$)

a = KBr	b = CH_2Cl_2	c = THF	d = Pentan	e = Hexan	f = Film
Verbindung	$\nu(\text{CN})$		$\nu(\text{CO})$	Sonstige Banden	
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNH}$ a)	2105sch		2050s		
			1945sst,br	$\nu(\text{NH})=3405\text{st,br}$	
b)	2110sst		2025s	$\nu(\text{NH})=3493\text{m,br}$	
			1955sst,br		
$[\text{NH}_3\text{CH}_3][\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]^{a)}$	2095m		2050m	$\nu(\text{NH})=3320\text{st}$	
			1980sch		
c) 2107m			1895sst,br	$\nu(\text{NH})=3385\text{m}$	
			2055m	3325s	
			1965sch		
			1935sst,br		
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ a)	2158m		2060m	$\nu(\text{CO})=1723\text{m}$	
			1990sch		
$-\text{COCH}_3$			1970sch		
			1927sst,br		
d) 2140st			1723m	$\nu(\text{CO})=1728\text{m}$	
			2055st		
			1992s		
			1955sst		
			1728m		
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{Ph})(\text{CH}_3)-^{a)}$	2164st		2070st	$\nu(\text{CO})=1694\text{st}$	
			1992m		
$-\text{CH}_2\text{COPh}$			1925sst,br		
			1694st	$\nu(\text{CO})=1670\text{st,br}$	
b) 2145m			2050m		
			1935sst,br		
			1670st,br		
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2-$ f)	2145st,br		2045m	$\delta(\text{SiMe}_3)=$	
			1940sst,br	=1250st	
$-\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ e)	2135st		2045m		
			1935sst,br		

Fortsetzung Tabelle 15

Verbindung	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	Sonstige Banden
$\text{W}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2^-$ a) $-\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ *	2150st,br	2065s 1910sst,br	$\delta(\text{SiMe}_3)=$ =1245s
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2^-$ a) $-\text{CH}_2\text{OH}$ b)	2155st,br 2145st,br	2050m 1920sst,br 2040m 1930sst,br	$\delta(\text{OH})=3580\text{s}$ 3380sst,br $\delta(\text{OH})=3570\text{m}$
$\text{W}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2^-$ a) $-\text{CH}_2\text{OH}$ b)	2165m 2145m	2070st 1925sst,br 2057m 1935sst	$\delta(\text{OH})=3570\text{ss}$ 3450s,br $\delta(\text{OH})=3595\text{ss}$

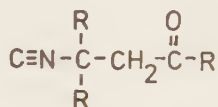
* = Rohsubstanz, nicht umkristallisiert

Kondensiert man bei -20°C auf eine Lösung von Xa in THF überschüssiges Methylamin und rührt das Gemisch dann einige Stunden bei Raumtemperatur, so ist in recht guten Ausbeuten ein gelbes Pulver zu isolieren, das nur mehr in polaren Lösungsmitteln wie THF und Aceton gut löslich ist.

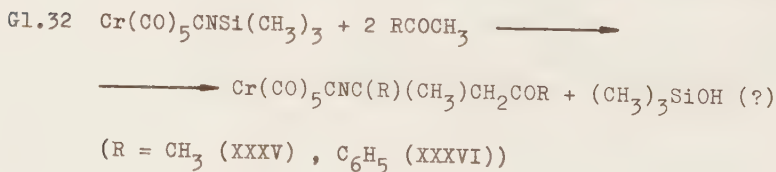
Charakteristisch für das komplexe Anion in XXXIV sind die vergleichsweise langwelligen Lagen der CN- und CO-Absorptionen ($2107, 2055, 1935 \text{ cm}^{-1}$) im IR-Lösungsspektrum (Tab.15). Auf eine Identifizierung des in Gl.31 formulierten Methyl-(trimethylsilyl)amins wurde verzichtet.

II.2.6. Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3$ mit Aceton und Acetophenon

1972 berichteten Beck und Schaal ¹⁴⁸⁾ über heterogene Reaktionen von Cyanokomplexen des Eisens, Rutheniums und Osmiums mit organischen Carbonylverbindungen in acidem, wäßrigem Medium. Dabei resultierten Komplexverbindungen mit neuartigen γ -Oxoisocyanidliganden des Typs



Es interessierte, ob sich derartige Reaktionen mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{-CNSi}(\text{CH}_3)_3$ in organischen Solventien in homogener Phase durchführen lassen. Eine gewisse Reaktionsbereitschaft der Si-N-Bindung in Xa gegenüber Sauerstoffverbindungen hatte bereits die Umsetzung mit Methanol (vgl. II.2.4.) deutlich gemacht. Läßt man Xa längere Zeit in Aceton bzw. Acetophenon als Lösungsmittel stehen und arbeitet dann wie üblich auf, so erhält man die Komplexe XXXV und XXXVI als gelbes Pulver bzw. weiße Nadeln (Gl.32).



Diese relativ luftstabilen und in organischen Lösungsmitteln wie Pentan oder Methylenchlorid löslichen Verbindungen sind die ersten ungeladenen γ -Oxoisocyanid-Komplexe eines nullwertigen Metalls.

Ihre Strukturen ergeben sich eindeutig aus den spektroskopischen und analytischen Daten. Während die Lagen der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen im Vergleich mit denen der Ausgangssubstanz Xa praktisch unverändert bleiben, verschiebt sich die $\nu(\text{NC})$ -Absorption um etwa 40 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen. Die "Keto-banden" liegen erwartungsgemäß um 1700 cm^{-1} (Tab.15).

Im ^1H -NMR-Spektrum von XXXV findet man drei Singulets, die nach Lage und Intensität den Methylen-, carbonylständigen Methyl- und geminalen Dimethyl-Protonen zuzuordnen sind. Das Signal der diastereotropen Methylengruppe von XXXVI ist infolge der chemischen Nichtäquivalenz der beiden Protonen in Nachbarschaft zu einem asymmetrischen C-Atom ¹⁴⁹⁾ aufgespalten (Tab.16).

Charakteristisch für das Fragmentierungsverhalten im Massenspektrum von XXXV sind insgesamt vier primäre Abbauprozesse a-d, die vom intensiv registrierten Molekülion ausgehen.

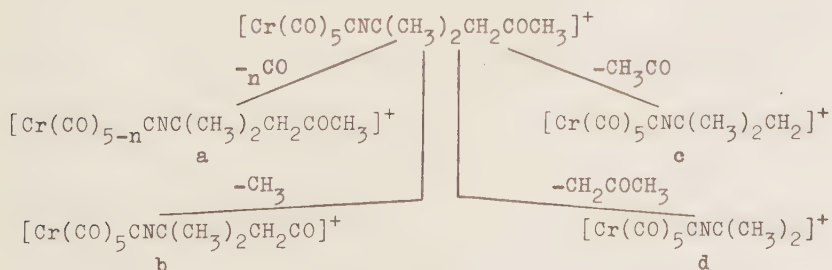


Tabelle 16

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ ($\text{L} = \text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$,
 $\text{CNC}(\text{Ph})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COPh}$, $\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$

Chemische Verschiebung δ in ppm rel. TMS int. Standard

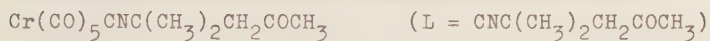
Verbindung	Ph	CH_2	gem CH_3	CH_3	SiMe $_3$	Solvens
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{COCH}_3$		2,60 (S,2H)	1,34 (S,6H)	2,01 (S,3H)		CDCl_3
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{Ph})(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{COPh}$	-7,50 (10H)	3,70 3,60 (2S,2H)		1,90 (S,3H)		CD_2Cl_2
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3^*$		3,41 3,38	1,26 1,23 1,18		-0,05	CDCl_3
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{OH}^*$		3,49 (S,2H)	1,35 1,31 1,11			CDCl_3
$\text{W}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3^*$		3,51 3,39	1,39 1,25		-0,08	CDCl_3
$\text{W}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{OH}$		3,53 (S,2H)	1,31 (S,6H)			CDCl_3
$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{C}(\text{CH}_3)_2$		2,62 (S,2H)	1,34 (S,6H)			CDCl_3

(M = Cr, W)

* Gemisch, Spektrum schlecht aufgelöst

Tabelle 17

Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von



m/e	Ion	rel.Int.
317	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}^+$	100,0
302	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}^+$	1,8
289	$\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}^+$	19,5
274	$\text{Cr}(\text{CO})_4\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}^+$ oder $\text{Cr}(\text{CO})_5^-$ $-\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2^+$	3,9
260	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2^+$	8,0
261	$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}^+$	18,4
246	$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}^+$ oder $\text{Cr}(\text{CO})_4^-$ $-\text{CNC}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2^+$	28,7
233	$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}^+$	71,3
232	$\text{Cr}(\text{CO})_4\text{CNC}(\text{CH}_3)_2^+$	49,4
218	$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}^+$ oder $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{CH}_2^+$	11,5
219	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNH}^+$	1,7
205	$\text{Cr}(\text{CO})\text{L}^+$	98,8
204	$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{CNC}(\text{CH}_3)_2^+$	17,2
190	$\text{Cr}(\text{CO})\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}^+$ oder $\text{Cr}(\text{CO})_2^-$ $-\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2^+$	26,4
177	CrL^+	100,0
176	$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CNC}(\text{CH}_3)_2^+$	34,5
162	$\text{CrCNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}^+$ oder $\text{Cr}(\text{CO})^-$ $-\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2^+$	44,8
150	$\text{CrC}(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_3^+$	98,9
148	$\text{Cr}(\text{CO})\text{CNC}(\text{CH}_3)_2^+$	71,2
134	$\text{CrCNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2^+$	56,3
122	$\text{CrC}(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3^+$	12,6
120	$\text{CrCNC}(\text{CH}_3)_2^+$	36,8
108	$\text{CrC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2^+$	29,9
106	$\text{Cr}(\text{CO})\text{CN}^+$	83,9
98	$(\text{CH}_3)_2\text{CCHCOCH}_3^+$	62,0

Metastabiler Übergang:



Tabelle 18

Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von
 $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{Ph})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COPh}$ ($\text{L} = \text{CNC}(\text{Ph})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COPh}$)

m/e	Ion	rel.Int.
441	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}^+$	5,8
413	$\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}^+$	0,3
385	$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}^+$	0,3
357	$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}^+$	1,9
329	$\text{Cr}(\text{CO})\text{L}^+$	19,2
301	CrL^+	100,0
274	$\text{CrC}(\text{Ph})(\text{CH}_3)\text{CHCOPh}^+$	84,6
246	$\text{CrC}(\text{Ph})(\text{CH}_3)\text{CHPh}^+$	5,8
221	$\text{CNC}(\text{Ph})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Ph}^+$	>100,0
170	$\text{CrC}(\text{Ph})(\text{CH}_3)\text{CH}_2^+$	17,3
105	PhCO^+	>100,0
77	Ph^+	>100,0
52	Cr^+	88,4

Metastabiler Übergang:

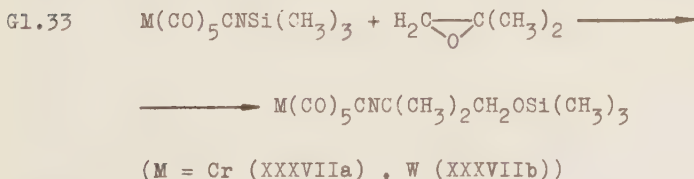


Auf einen möglichen fünften Primärprozess deuten die Fragmente m/e=218 und 219 hin. Ordnet man diesen Ionen die Zusammensetzungen $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]^+$ bzw. $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNH}]^+$ zu, so ist für ihr Zustandekommen eine β -Eliminierung von Mesityloxid $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$ verantwortlich, das ebenfalls als Massenpeak registriert wird. Auf eine Abspaltung von HCN ¹⁵⁰⁾ weist ein metastabiler Peak bei m/e= 127,1 hin, verursacht durch den Zerfall des Fragments $[\text{CrCNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COCH}_3]^+$ zu $[\text{Cr}(\text{CH}_3)_2-\text{C}=\text{CHCOCH}_3]^+$ (Tab.17). Ein ähnlich ausgeprägtes Fragmentierungs-

verhalten ist bei XXXVI nicht zu beobachten. Jedoch wird aus $[\text{CrCNC}(\text{Ph})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COPh}]^+$ HCN eliminiert, ein Prozess, der wiederum von einem metastabilen Peak bei $m/e = 249,4$ begleitet ist (Tab.18).

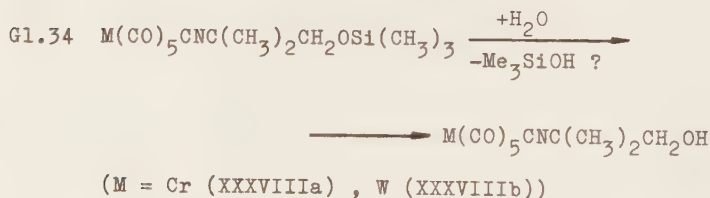
II.2.7. Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3$ mit 1,1'-Dimethyl-oxiran

Wie die vorangegangenen Umsetzungen zeigen (II.2.4., 2.6.), setzt sich der sonst recht reaktionsträge Komplex $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSiMe}_3$ relativ bereitwillig mit sauerstoffhaltigen Verbindungen wie Aceton, Acetophenon und Methanol um, wobei sicher die Bildung der thermodynamisch besonders stabilen Si-O-Bindung die Triebkraft dieser Reaktionen darstellt. So sollten auch Epoxide, womöglich unter Ringöffnung, Komplexe des Typs $\text{M}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ (XXXVIIa,b) geben (Gl.33).



Behandelt man nun $\text{M}(\text{CO})_5\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Cr, W}$) bei Raumtemperatur einen Tag lang mit überschüssigem Epoxid, so erhält man zunächst nur gelbe Öle. Die chromatographische Aufarbeitung liefert sowohl im Falle der Chrom- als auch der Wolframverbindung zwei Fraktionen, die jedoch nie völlig rein

gewonnen werden konnten. Aus den jeweils ersten Fraktionen wurden die Verbindungen XXXVIIa und XXXVIIb isoliert, die sich jedoch als sehr labil und stark hydrolyseempfindlich erwiesen. Bereits mit Spuren von Wasser im Lösungsmittel reagieren diese Primärkomplexe sofort weiter zu den Verbindungen XXXVIIIa und XXXVIIIb (Gl.34). So konnte auch nach Umkristallisieren von XXXVIIb aus heißem Hexan am Ende nur XXXVIIIb isoliert werden.



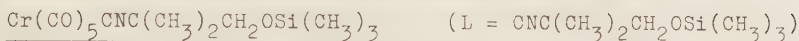
Im Gegensatz zu XXXVIIa und XXXVIIb sind diese Komplexe, die als farblose oder leicht gelbliche, in Hexan nur mehr schlecht lösliche Kriställchen ausfallen, recht luftbeständig.

Auch die spektroskopischen Untersuchungen zeigen, daß die Komplexe XXXVIIa,b und XXXVIIIa,b nicht völlig rein erhalten wurden. In den IR-Spektren von XXXVIIa und XXXVIIb ist die für die Trimethylsilylgruppe besonders charakteristische Bande bei etwa 1250 cm^{-1} zu beobachten, bei den Komplexen XXXVIIIa und XXXVIIIb ist sie verschwunden. Dafür erscheint hier eine breite Bande im Bereich von 3380 bzw. 3450 cm^{-1} , die einer $\nu(\text{OH})$ -Absorption zuzuordnen ist (Tab.15).

In den ^1H -NMR-Spektren (Tab.16) von XXXVIIa und XXXVIIb

Tabelle 19

Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von



m/e	Ion	rel.Int.
363	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}^+$	6,5
335	$\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}^+$	0,5
320	$[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L} - \text{CH}_3]^+$	2,3
307	$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}^+$	1,9
292	$[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L} - \text{CH}_3]^+$	3,7
279	$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}^+$	1,9
264	$[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L} - \text{CH}_3]^+$	3,9
251	$\text{Cr}(\text{CO})\text{L}^+$	18,2
236	$[\text{Cr}(\text{CO})\text{L} - \text{CH}_3]^+$	1,3
223	CrL^+	89,6
208	$[\text{CrL} - \text{CH}_3]^+$	3,9
196	$\text{CrC}(\text{CH}_3)_2\text{CHOSi}(\text{CH}_3)_3^+$	18,2
151	$\text{CrCNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}^+$	58,4
73	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$	100,0
52	Cr^+	36,4

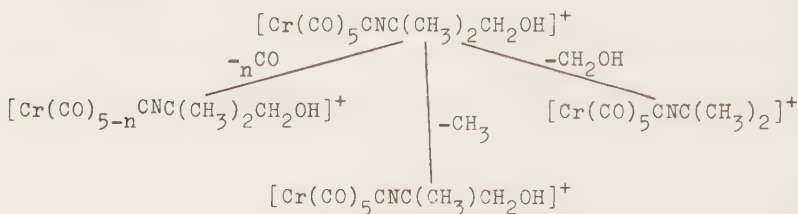
Metastabiler Übergang:



sind jeweils die Signale für die Methylen-, die geminalen Methyl-, sowie die ans Silicium gebundenen Methylgruppen zu beobachten. Diverse Signalverdoppelungen weisen jedoch auf beigemengtes Hydrolyseprodukt (XXXVIIIa bzw. XXXVIIIb) hin. Allerdings lassen sich weder in den ^1H -NMR-Spektren dieser Gemische noch in denen der Komplexe XXXVIIIa und XXXVIIIb Signale für die OH-Gruppe auffinden.

Verbindung XXXVIIa ist durch das Massenspektrum (Tab.19) gesichert. Auch der Molekülpeak des im Gemisch mit XXXVIIIb vorliegenden XXXVIIb erscheint mit geringer Intensität.

Der Zerfall von XXXVIIIa ist durch die drei Abbauprozesse



gekennzeichnet. Die zwei metastabilen Peaks bei $m/e = 101,8$ und $m/e = 127,3$ werden durch die Abspaltung von Blausäure aus den Ionen $[\text{CrCNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}]^+$ und $[\text{Cr}(\text{CO})\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}]^+$ (Tab.20) verursacht.

II.3. Komplexverbindungen von Metallen der VI. und VII. Nebengruppe mit den "isoelektronischen" Liganden $[\text{CNO}]^-$ und $[\text{BH}_3\text{CN}]^-$ bzw. $[\text{BH}_3\text{NC}]^-$ und Untersuchung ihrer Isomerisierungstendenz

3.1. Darstellung von Pentacarbonyl(fulminato)wolframat

Die grundlegenden Arbeiten über komplexe Metallfulminate, ihre Darstellung, Eigenschaften und Reaktionsweisen, sind mit dem Namen W.Beck verbunden ⁵⁶). Auch die ersten Vertreter von Fulminatokomplexen mit niedriger Oxidationsstufe des Metalls wie $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CNO})_2]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) wurden in diesem Arbeitskreis durch photochemische Umsetzung der Hexacarbo-

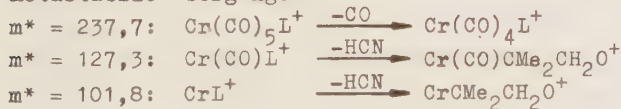
Tabelle 20

Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von

$M(\text{CO})_5\text{L}$ (L = $\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$; M = Cr, W)

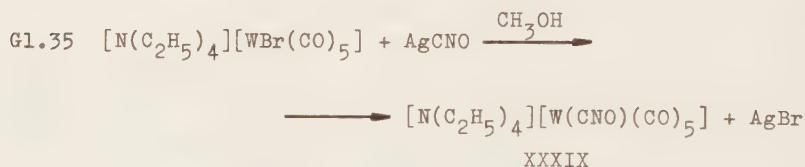
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$			$\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$		
m/e	Ion	rel.Int.	m/e	Ion	rel.Int.
291	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}^+$	48,5	423	$\text{W}(\text{CO})_5\text{L}^+$	92,0
276	$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L-CH}_3]^+$	1,1	395	$\text{W}(\text{CO})_4\text{L}^+$	13,1
263	$\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}^+$	5,0	380	$[\text{W}(\text{CO})_4\text{L-CH}_3]^+$	2,6
260	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCMe}_2^+$	2,0	367	$\text{W}(\text{CO})_3\text{L}^+$	36,8
248	$[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L-CH}_3]^+$	5,0	351	$[\text{W}(\text{CO})_3\text{L-CH}_3]^+$	34,2
235	$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}^+$	12,9	339	$\text{W}(\text{CO})_2\text{L}^+$	65,8
232	$\text{Cr}(\text{CO})_4\text{CNCMe}_2^+$	16,8	323	$\text{W}(\text{CO})_2\text{CNCMeCHO}^+$	94,7
220	$[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L-CH}_3]^+$	16,8	311	$\text{W}(\text{CO})\text{L}^+$	94,7
207	$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}^+$	16,8	295	$\text{W}(\text{CO})\text{CNCMeCHO}^+$	100,0
204	$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{CNCMe}_2^+$	10,9	283	WL^+	92,1
192	$[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L-CH}_3]^+$	7,9	267	WCNCMeCHO^+	84,2
180	$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{O}^+$	28,7	184	W^+	2,6
179	$\text{Cr}(\text{CO})\text{L}^+$	63,3			
176	$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CNCMe}_2^+$	9,9			
164	$[\text{Cr}(\text{CO})\text{L-CH}_3]^+$	2,0			
152	$\text{Cr}(\text{CO})\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{O}^+$	45,5			
151	CrL^+	100,0			
148	$\text{Cr}(\text{CO})\text{CNCMe}_2^+$	11,9			
136	$[\text{CrL-CH}_3]^+$	13,9			
124	$\text{CrCMe}_2\text{CH}_2\text{O}^+$	47,5			
120	CrCNCMe_2^+	22,8			
52	Cr^+	85,1			

Metastabile Übergänge:



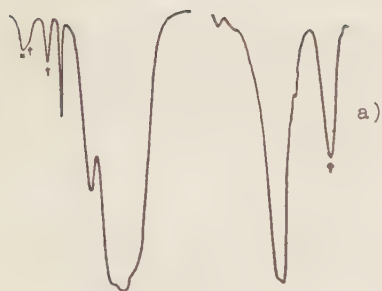
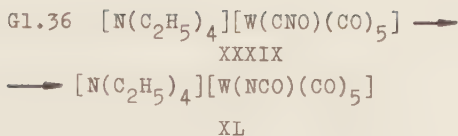
nyle mit Natriumfulminat in THF/CH₃OH erhalten ¹⁵¹). Die für das weitere Studium des Reaktions- und Isomerisierungsverhaltens des komplex gebundenen Fulminations besser geeignete Pentacarbonylstufe $[M(CNO)(CO)_5]^-$ (M = Cr) konnte allerdings nur IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Uns gelang es nun, ausgehend von $[N(C_2H_5)_4][WBr(CO)_5]$ ¹⁵²) und AgCNO das erste Pentacarbonyl(fulminato)metallat VIa rein darzustellen (Gl.35).

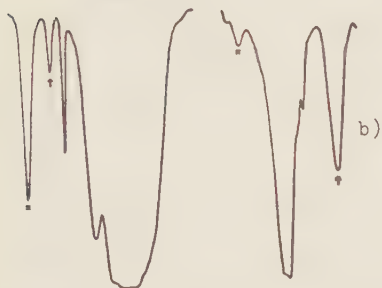


XXXIX fällt nach Umkristallisation aus CH₃OH/H₂O in guten Ausbeuten als hellgelbe Blättchen an, ist in polaren organischen Lösungsmitteln wie CH₂Cl₂ oder Aceton gut löslich und erweist sich als luftstabil.

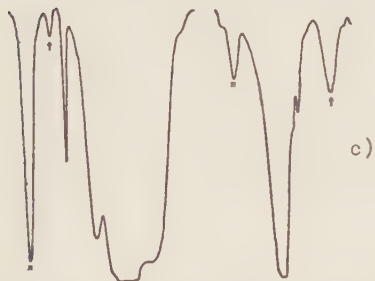
Im IR-Spektrum werden die typischen Fulminatbanden bei 2190 [$2\nu_s(CNO)$], 2100 [$\nu_{as}(CNO)$] und 1087 cm⁻¹ [$\nu_s(CNO)$] gefunden (Tab.21). Während XXXIX als Feststoff auch bei höheren Temperaturen bemerkenswert stabil ist, zeigt es in bestimmten Lösungsmitteln selbst bei Raumtemperatur eine mehr oder weniger stark ausgeprägte Tendenz, sich in das isomere Isocyanat (XL) umzulagern, das IR-Banden bei 2235 [$\nu_{as}(NCO)$] und 1318 cm⁻¹ [$\nu_s(NCO)$] aufweist ¹⁵³).



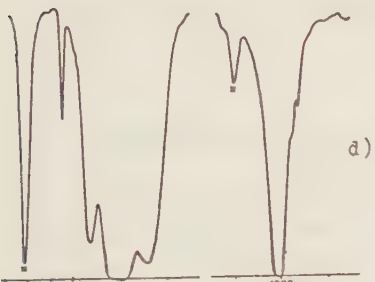
a)



b)



c)



d)

Löst man XXXIX in THF, so ist bei mehrtägigem Stehen bei Raumtemperatur nur eine geringe Isomerisierung zu XL sowie Zersetzung festzustellen. Etwas rascher erfolgt die Isomerisierung in Aceton, wogegen in Chloroform die Umlagerung bereits nach fünf Stunden vollständig ist (Abb.1). Am schnellsten verläuft die Isomerisierung in Methylenchloridlösung, in der bereits nach wenigen Minuten(!) keine Fulminatbanden mehr auftreten. Somit hängt die Stabilität der Fulminatstruktur auf folgende Weise vom Lösungsmittel ab:

Abb.1

Isomerisierung von $[\text{NEt}_4][\text{W}(\text{CNO})(\text{CO})_5]$ zu $[\text{NEt}_4][\text{W}(\text{NCO})(\text{CO})_5]$ in CHCl_3 nach a=2Min., b=1Std. c=2,5Std., d=5Std.

$\times = \nu(\text{NCO})$, $\uparrow = \nu(\text{CNO})$



Aufgrund der Tatsache, daß XXXIX in Methanol nicht isomerisiert, kann angenommen werden, daß der Fulminato-Komplex besonders durch Wasserstoffbrückenbindung im Sinne von



stabilisiert wird. Entsprechend ist auch die Beobachtung von W.Beck zu werten, nach der das stabile, mit 18 Molekülen Hydratwasser kristallisierende Hexafulminatoferrat(II) $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CNO})_6] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ beim Entwässern schlagartig zu Hexaisocyanatoferrat(II) isomerisiert.¹⁵¹⁾

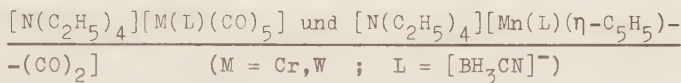
Versuche, XXXIX durch Umsetzung mit verschiedenen Lewis-säuren in neutrale "O-Isocyanid"-Komplexe wie $\text{W}(\text{CO})_5\text{CNOH}$ ("Isoknallsäure"), $\text{W}(\text{CO})_5\text{CNOCH}_3$ ("Isoknallsäureether bzw. -ester") oder $\text{W}(\text{CO})_5\text{CNOSi}(\text{CH}_3)_3$ ("Isoknallsäuresilylester bzw. -ether") überzuführen, scheiterten z.T. an der mangelnden Stabilität von XXXIX in den für die Reaktionen geeigneten Lösungsmitteln, z.T. an der zu geringen Nucleophilie des terminalen Sauerstoffatoms (vgl. III.2.4.).

II.3.2. Pentacarbonylmetallate mit Cyano- und Isocyanotrihydroborat-Liganden

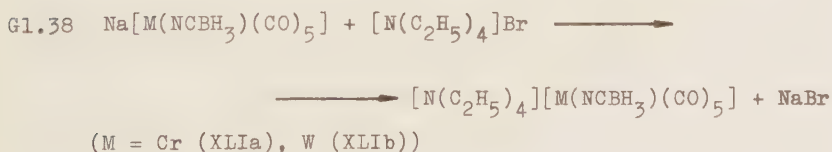
Die zu Pentacarbonyl(cyanotrihydroborato)chrom, -molybdän und -wolfram¹⁵⁴⁾ isomeren Komplexverbindungen Pentacarbonyl(isocyanotrihydroborato)metall VIa sind noch unbekannt. Demgegenüber konnten an Platin(II)⁸⁶⁾ beide Formen

$L_nPtCNBPh_3$ und L_nNCBPh_3 isoliert werden. Cyanoverbindungen mit dreibindigem Bor bilden mit Chrom, Molybdän und Wolfram dagegen nur die Isocyanidverbindungen $M(CO)_5CNB(NR_2)_2$ ⁶⁹⁾. Zu Vergleichszwecken wurden im folgenden auch die Pentacarbonylcyano-Komplexe der VIa-Metalle dargestellt.

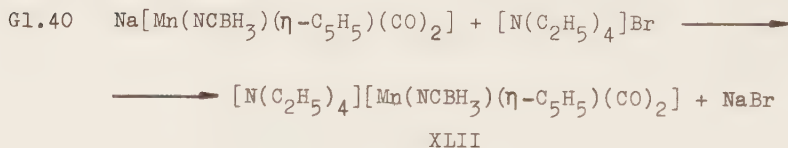
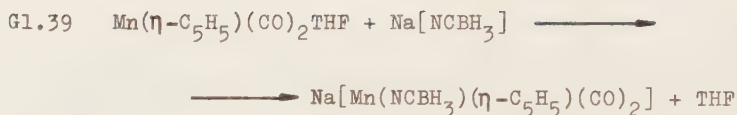
II.3.2.1. Darstellung der Cyanoboratokomplexe



R.B.King hatte Cyanotrihydroborato-Chrom, -Molybdän und -Wolfram durch Behandlung von Metallhexacarbonyl mit Natriumcyanotrihydroborat bei höheren Temperaturen erhalten ¹⁵⁴⁾. Für eine Synthese unter milden Reaktionsbedingungen bot sich der Weg über Pentacarbonyl-THF-Metallkomplexe an:



Auf gleiche Weise erfolgt die Darstellung des bisher noch nicht bekannten Mangankomplexes XLII:



XLIIa und XLIIb fielen in mäßigen bis guten Ausbeuten als gelbe, nadelförmige, luftstabile Kristalle an, die sich in polaren organischen Solventien gut lösen. Ihre IR-spektroskopischen Daten (Tab. 21) stehen mit den Literaturwerten in gutem Einklang.

XLII erwies sich ebenfalls als sehr luftstabile Substanz, die aus Alkohol in schönen, orangegelben Kristallen anfällt. Neben der $\nu(\text{BH}_3)$ -Bande der Rasse [E] bei 2315 cm^{-1} und den $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen ist im IR-Spektrum noch eine Absorption bei 2205 cm^{-1} zu beobachten, die der CN-Valenzschwingung zuzuordnen ist (Tab. 21).

Es ist bekannt, daß der Platin(II)-Komplex $\text{HPt}(\text{Pet}_3)_2\text{NCBPh}_3$ durch mehrstündiges Kochen in Benzol quantitativ in sein Isomeres $\text{HPt}(\text{Pet}_3)_2\text{CNBPh}_3$ übergeht⁸⁶⁾. Erwärmt man XLIIa in Tetrahydrofuran mehrere Tage auf $65\text{--}70^\circ\text{C}$, so ist im IR-Spektrum eine allmähliche Intensitätsabnahme der $\nu(\text{CO})[\text{A}_1]$ bei 2065 cm^{-1} und das allmähliche Auftauchen einer Bande bei 2055 cm^{-1} zu beobachten, die einem Komplex XLIII [$\nu(\text{CO}), \text{A}_1$] zugeordnet wird. Ebenso nimmt die Intensität der

Tabelle 21

Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) von $[\text{NEt}_4][\text{ML}(\text{CO})_5]$
 und $[\text{NEt}_4][\text{MnL}(\text{Cp})(\text{CO})_2]$ ($\text{L} = \text{H}_3\text{BCN}^-$, H_3BNC^- , CNO^-
 und NCO^- ; $\text{M} = \text{Cr, W}$)

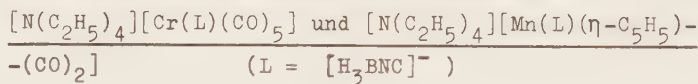
a = KBr b = CH_2Cl_2 c = THF

Verbindung	$\nu(\text{BH}_3)$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	Sonstige Banden
$[\text{NEt}_4][\text{W}(\text{CNO})(\text{CO})_5]^{\text{a)}}$			2070m 1910sch 1890sst, br	$\nu_s(\text{CNO}) = 1087\text{st}$ $\nu_{as}(\text{CNO}) = 2110\text{m}$ $2\nu_s(\text{CNO}) = 2190\text{m}$
$[\text{NEt}_4][\text{W}(\text{NCO})(\text{CO})_5]^{\text{b)}}$			2065m 1915sst, br 1850m-st	$\nu_{as}(\text{NCO}) = 2235\text{st}$ $\nu_s(\text{NCO}) = 1318\text{s}$
$[\text{NEt}_4][\text{Cr}(\text{NCBH}_3)_5]^{\text{c)}}$ $-(\text{CO})_5]$	2325m, br	2195m	2065m 1923sst, br 1883sst, br	$\delta(\text{BH}) = 1123\text{m}$ ^{a)}
$[\text{NEt}_4][\text{W}(\text{NCBH}_3)_5]^{\text{a)}}$ $-(\text{CO})_5]$	2340m	2195s	2075m 1975s 1965s 1905sst, br	$\delta(\text{BH}) = 1120\text{ss}$
$[\text{NEt}_4][\text{Cr}(\text{CNBH}_3)_5]^{\text{c)}}$ $-(\text{CO})_5]$	2330m 2295m 2250s	2165m	2055m 1930sst, br 1905sch	$\delta(\text{BH}) = 1150\text{m}$ ^{a)}
$[\text{NEt}_4][\text{Mn}(\text{NCBH}_3)_5]^{\text{c)}}$ $-(\text{Cp})(\text{CO})_2]$	2315m 2275s	2205s	1916sst 1840sst	$\delta(\text{BH}) = 1120\text{m}$ ^{a)}
$[\text{NEt}_4][\text{Mn}(\text{CNBH}_3)_5]^{\text{b)}}$ $-(\text{Cp})(\text{CO})_2]$	2360s	2117st	1930sst, br 1862sst, br	$\delta(\text{BH}) = 1130\text{m}$

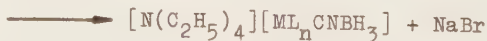
$\text{Cp} = \eta\text{-C}_5\text{H}_5$

Nitrilbande bei 2193 cm^{-1} ab, bis sie nach vier Tagen unter einer THF-Absorption verschwindet; gleichzeitig wird die Isocyanidbande bei 2165 cm^{-1} allmählich stärker. Isomerisierungsversuche an XLII unter den gleichen Bedingungen führten dagegen lediglich zu Komplexzersetzung.

II.3.2.2. Darstellung der Isocyanoborato-Komplexe

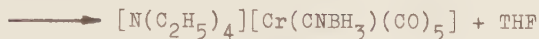
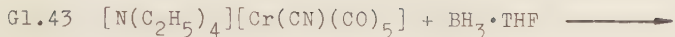


Da "freies" $\text{Na}[\text{H}_3\text{BNC}]$ nur zu etwa 25% im Gemisch mit dem Isomeren $\text{Na}[\text{H}_3\text{BCN}]$ vorliegt ⁶⁸⁾, mußten zur Darstellung der Isocyanotrihydroborato-Komplexe von Chrom(O) und Mangan andere Wege beschritten werden. Als erste erfolgversprechende Methode bot sich die Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSiMe}_3$ bzw. von $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$ mit $\text{Na}[\text{BH}_4]$ und nachfolgendem Kationenaustausch an.



Auch die Umsetzung des Cyanokomplexes $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ mit der Lewissäure BH_3 (als THF-Addukt) führt nach Gl.43 zu

Komplex XLIII:



XLIII

Im Vergleich zu den Cyanoboratokomplexen sind die Bandenlagen der $\nu(\text{BH}_3)[\text{E}]$ -und $\nu(\text{CO})[\text{E}]$ -Schwingungen im IR-Spektrum nahezu unverändert. Neben dem Auftauchen der neuen $\nu(\text{NC})$ -Bande bei 2165 cm^{-1} fällt die geringfügige Verschiebung der $\nu(\text{CO})[\text{A}_1]$ zu tieferen Wellenzahlen auf (Tab.21).

Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(isocyanotrihydroborato)mangan (XLIV) erwies sich als überraschend instabil und konnte nur IR-spektroskopisch identifiziert werden. Gegenüber XLII verschiebt sich die $\nu(\text{BH}_3)$ -Bande $[\text{E}]$ zu höheren Wellenzahlen (2360 cm^{-1}), während die starke Absorption bei 2120 cm^{-1} eindeutig die Isocyanidstruktur anzeigt (Tab.21).

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Substanzen $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CNBH}_3)(\text{CO})_5]$ (XLIII) und $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{NCBH}_3)(\text{CO})_5]$ (XLIIa) wurden vermessen. Während die Isocyanidresonanz von XLIII bei $\delta = 144,1 \text{ ppm}$ beobachtet wird und damit dem Wert für $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ [$\delta^{13}\text{C}(\text{NC}) = 147,2 \text{ ppm}(\text{TMS})$] nahekommt, erscheinen die Cyanid-C-Signale von XLIIa und XLII überraschend bei ca. $\delta = 149$ und 157 ppm (Tab.22) als sehr schwache, breite Resonanzen. Der freie Ligand $\text{Na}[\text{NCBH}_3]$ zeigt

Tabelle 22

^{13}C -NMR-Spektren von $[\text{Net}_4][\text{Cr}(\text{NCBH}_3)(\text{CO})_5]$, $[\text{Net}_4][\text{Cr}(\text{CNBH}_3)(\text{CO})_5]$,
 $[\text{Net}_4][\text{Mn}(\text{NCBH}_3)(\text{Cp})(\text{CO})_2]$ und $\text{Na}[\text{NCBH}_3]$

Chemische Verschiebung δ in ppm rel. TMS interner Standard

Verbindung	cis CO	trans CO	C_5H_5	CN	CH_2CH_3	CH_2CH_3	Solvens
$[\text{Net}_4][\text{Cr}(\text{NCBH}_3)(\text{CO})_5]$	215,1	219,7		157?	45,8	5,4	d_6 -Aceton
$[\text{Net}_4][\text{Cr}(\text{CNBH}_3)(\text{CO})_5]$	215,8	218,7		144,1	50,1	5,1	d_6 -Aceton
$[\text{Net}_4][\text{Mn}(\text{NCBH}_3)(\text{Cp})(\text{CO})_2]$	235,7		81,7	150?	51,1	6,3	d_6 -Aceton
$\text{Na}[\text{NCBH}_3]$	141 $J_{\text{B-C}} = 53 [\text{Hz}]$						D_2O

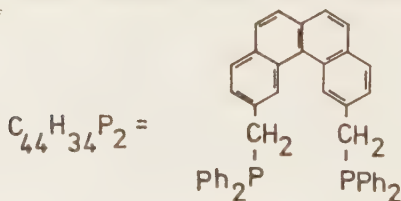
in D_2O deutlich die infolge B-C-Kopplung erwarteten vier Linien bei $\delta = 141$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $J_{B-C} = 53$ Hz. Da i.a. Cyanid-C-Resonanzen um $\delta = 120$ ppm zu erwarten sind, kann diese ungewöhnliche Tieffeldverschiebung nur mit einem starken entschirmenden Einfluß des benachbarten Bor-Atoms erklärt werden. Einschränkend ist jedoch zu bemerken, daß es sich bei diesen Signalen um sehr schwache und sehr breite Resonanzen handelt und entsprechende Vergleichsdaten fehlen.

Protonierungsversuche von XLIII mit Trifluoressigsäure führten unter starker Gasentwicklung zu einem weißen, schmierigen Produkt, dessen IR-Spektrum neben der $\nu(CO)$ -Bande [E] bei 1945 cm^{-1} zwei $\nu(CO)$ -Banden [A_1] bei 2055 bzw. 2065 cm^{-1} und eine breite $\nu(NC)$ -Schwingung bei 2150 cm^{-1} zeigt. Eine mittelstarke, breite Absorption bei 1760 cm^{-1} und mehrere Schwingungen bei ca. $1160-1220\text{ cm}^{-1}$ deuten auf die Anwesenheit der CF_3COO -Gruppe hin. Der Elementaranalyse zufolge könnte hier ein Gemisch aus $[N(C_2H_5)_4][Cr(CNBH_2OOC CF_3)(CO)_5]$ und $[N(C_2H_5)_4][Cr\{CNBH(OOC CF_3)_2\}(CO)_5]$ vorliegen, was jedoch erst weitere Untersuchungen bestätigen müssen.

II.4. Komplexe von Metallen der VI., VII. und VIII. Nebengruppe mit Tris(trimethylsilyl)methylisocyanid

Es ist lange bekannt, daß der Austausch von Substituenten an PR_3 -Liganden grundlegende Veränderungen im Verhalten des freien Liganden und seiner Übergangsmetallkomplexe bewirkt. Bis etwa 1970 glaubte man, daß hierfür in erster Linie elektronische Effekte verantwortlich seien. Erst quantitative Messungen der elektronischen ¹⁵⁵⁾ und sterischen ¹⁵⁶⁻¹⁵⁸⁾ Effekte, wie z.B. Bestimmungen des Liganden-Kegelwinkels auf der Basis von raumerfüllenden CPK-Molekülmodellen ergaben, daß sterische Einflüsse in manchen Fällen ausschlaggebend sind. So vermögen sterisch anspruchsvolle Trisorganophosphanliganden z.B. ungewöhnliche Oxidationsstufen in Metallkomplexen zu stabilisieren ¹⁵⁹⁾ oder interessante ungesättigte Komplexverbindungen am nullwertigen Metall wie $M[P(C_6H_{11})_3]_2$ ¹⁶⁰⁻¹⁶²⁾ ($M = Ni, Pd, Pt$) zu bilden. Auch wird über ungewöhnliche Eigenschaften von großvolumigen Diphosphanliganden berichtet. So nehmen z.B. die beiden P-Atome der Liganden $C_{44}H_{34}P_2^*$ und $(C_6H_{11})_2P(CH_2)_5P(C_6H_{11})_2$ trans-Position in quadratisch-planaren Nickel(II)-, Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexen ein ^{163, 164)}.

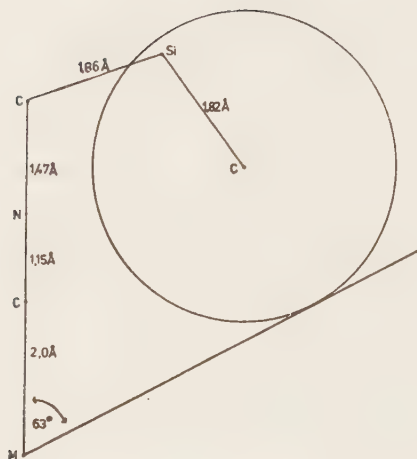
Das Interesse an stark raumerfüllenden Isocyanidliganden



erwachte erst in den letzten Jahren. So berichtet Yamamoto¹⁶⁵⁾ über die Abschätzung der Raumerfüllung von 2-Tolylisocyanid, 2,6-Xylylisocyanid, tert. Butylisocyanid, 2,4,6-Tri(tert. butyl)-phenylisocyanid u.a.. Diese sehr großen Liganden machen Komplexe zugänglich, wie sie mit den üblichen "kleinen" Liganden nicht zu erhalten sind. So unterdrückt z.B. 2,4,6-Tri(tert. butyl)phenylisocyanid in $[\text{Rh}(\text{CNC}_{28}\text{H}_{29})_4][\text{PF}_6]$ ¹⁶⁵⁾ die bei $[\text{Rh}(\text{CNR})_4]^+$ -Komplexen in Lösung sonst häufig beobachtete Selbstassoziation¹⁶⁶⁻¹⁷⁰⁾ vollständig. Auch sollten voluminöse Isocyanidliganden wie Phosphane eine Isolierung koordinativ ungesättigter Komplexe wie $\text{Ni}(\text{CNR})_2$ oder $\text{Pt}(\text{CNR})_2$ ermöglichen.

Als ungewöhnlich großvolumiger Substituent gilt die Tris(trimethylsilyl)methyl-Gruppe. Ihr Einbau z.B. in siliciumorganische Verbindungen erschwert nucleophile Reaktionen am Siliciumatom beträchtlich^{171,172)}. So gelingt z.B. bei der Verbindung $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{CSiR}'\text{RX}$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$, $\text{R}' = \text{Phenyl}$, $\text{X} = \text{Halogen}$) die nucleophile Substitution des Halogens nur noch mit LiAlH_4 .

Tris(trimethylsilyl)methylisocyanid (XLV) ist nach R. West¹¹⁾ gut zugänglich. Es erschien reizvoll, dieses stabile Molekül als Komplexliganden einzusetzen und die Konsequenzen der im Metallkomplex auftretenden sterischen Hinderung zu studieren. Eine Abschätzung des maximalen Liganden-Kegelwinkels von XLV nach der Methode von C.A. Tolman¹⁵⁶⁾ unter Annahme von Rotationssymmetrie und freier Drehbarkeit um die Metall-C(CN)-, N-C(CSi₃)- und Si-C(CH₃)-Bindungen



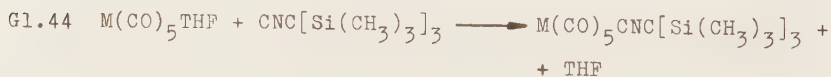
ergibt einen Winkel von ca.
126° (Abb.2).

Abb.2

Abschätzung des maximalen Li-
ganden-Kegelwinkels von XLV.
Van der Waalsradius der
Methylgruppe = 2 Å

II.4.1. Darstellung von $M(CO)_5CNC[Si(CH_3)_3]_3$ (M = Cr, Mo, W)

Die Tris(trimethylsilyl)methylisocyanid-Komplexe XLVI, XLVII und XLVIII von Chrom, Molybdän und Wolfram erhält man aus $M(CO)_5THF$ und $CNC[Si(CH_3)_3]_3$ (1:1) (Gl.44).



(M = Cr (XLVI), Mo (XLVII), W (XLVIII))

Die Komplexe fallen nach Umkristallisieren aus Hexan in mittleren bis guten Ausbeuten als weiße bis leicht gelbliche,

luftbeständige Kristalle an.

Im IR-Spektrum sind neben den charakteristischen CO-Absorptionen und der $\delta(\text{SiMe}_3)$ -Bande um 1255 cm^{-1} nur noch die Isocyanid-Frequenzen im Bereich von 2135 cm^{-1} zu beobachten. Gegenüber der $\nu(\text{NC})$ -Schwingung des freien Liganden (2090 cm^{-1}) bedeutet dies eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen um $45 - 55\text{ cm}^{-1}$ (Tab.23), ein Wert, der mit den $\nu(\text{NC})$ -Frequenzerhöhungen anderer C-Isocyanid-Liganden bei Koordination an das Pentacarbonyl-Metall VIa-Fragment in Einklang steht (vgl. II.1.1.).

Während die ^1H -NMR-Spektren von XLVI und XLVII jeweils nur ein scharfes Singulett bei $\delta = -0,14$ bzw. $-0,13\text{ ppm}$ zeigen, erweist sich das ^{13}C -NMR-Spektrum (Tab.28) als aufschlußreicher. Die Resonanzlinien für cis- und trans-CO, das tertiäre C-Atom und die endständigen CH_3 -Gruppen finden sich an erwarteter Stelle, doch liegt das Signal für den Isocyanid-Kohlenstoff von XLVIII mit $\delta = 137,7\text{ ppm}$ auffallend niedrig.

Das Fragmentierungsverhalten von XLVI, XLVII und XLVIII ist durch die schrittweise Abgabe von CO und die Abspaltung eines CH_3 -Radikals gekennzeichnet (Tab.24).

Tabelle 23

Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) von $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$, $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$, $\text{M}(\text{CO})_3\text{L}_3$, $\text{M}(\text{CO})_2\text{L}_4$, $\text{Cr}[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6](\text{CO})_2\text{L}$ und $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$; $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$)

a= KBr b= CH_2Cl_2 c= Hexan			
Verbindung	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	$\delta(\text{SiMe}_3)$
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ b)	2145s	2060m 1946st	1262st a)
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}$ b)	2140s	2070m 1948st	1258st a)
$\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$ b)	2140m	2063st 1973sch 1940sst, br	1250st a)
$\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$ b)	2130m 2105st	2007st 1972sst 1878st	1252sst a)
$\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2$ b)	2130m 2105st	2010st 1925sst 1880sst	1256sst a)
$\text{W}(\text{CO})_4\text{L}_2$ b)	2130sch 2110m	2010st 1910sst 1877st	1256sst a)
$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}_3$ b)	2125m 2090st	1922st 1845st	1255st a)
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3$ b)	2125m 2095st	1925sst 1845sst	1255st a)
$\text{W}(\text{CO})_3\text{L}_3$ b)	2118m 2083st	1916sst 1837sst, br	1252st a)

Fortsetzung Tabelle 23

Verbindung	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	$\delta(\text{SiMe}_3)$
$\text{Mo}(\text{CO})_2\text{L}_4$ ^{c)}	2090ss 2045sch 2025sch 1975st	1870st 1836st	1244st ^{a)}
$\text{W}(\text{CO})_2\text{L}_4$ ^{c)}	2095ss 2045sch 2020s 1980st, br	1868st 1837st	
$\text{Cr}[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6](\text{CO})_2\text{L}$ ^{b)}	2045st	1863st 1810st	1247st ^{a)}
$\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{L}$ ^{b)}	2105st	1937sst 1873sst	1252st ^{a)}

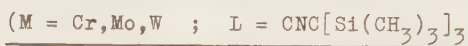
Tabelle 24

Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von

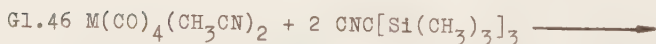
$\text{M}(\text{CO})_5\text{CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ (M = Cr, Mo, W ; L = $\text{CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$)

Verbindung	rel. Int.		
	Cr	Mo	W
$\text{M}(\text{CO})_5\text{L}^+$	12,5	34,8	13,9
$\text{M}(\text{CO})_4\text{L}^+$	-	34,8	16,8
$\text{M}(\text{CO})_4\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2^+$	-	-	1,0
$\text{M}(\text{CO})_3\text{L}^+$	-	56,5	45,5
$\text{M}(\text{CO})_3\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2^+$	1,9	10,4	1,9
$\text{M}(\text{CO})_2\text{L}^+$	2,9	52,1	1,5
$\text{M}(\text{CO})_2\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2^+$	0,6	17,4	1,5
$\text{M}(\text{CO})\text{L}^+$	40,9	52,1	1,7
$\text{M}(\text{CO})\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2^+$	1,9	-	1,2
ML^+	>100,0	91,3	22,8
$\text{MCNC}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2^+$	5,8	-	5,9
$\text{MCNC}(\text{SiMe}_3)_2^+$	12,5	-	-
$\text{MCNC}(\text{SiMe}_3)\text{SiMe}_2^+$	41,3	-	-
SiMe_3^+	100,0	100,0	100,0

II.4.2. Darstellung von cis-M(CO)₄L₂, fac-M(CO)₃L₃ und M(CO)₂L₄



Die cis-Tetracarbonyl-Metall(O)-Komplexe von Chrom (XLIX), Molybdän (L) und Wolfram (LI) mit zwei Tris(trimethylsilyl)methylisocyanid-Liganden sind unter milden Bedingungen aus 2,2,1-Bicycloheptadien(tetracarbonyl)metall(O) bzw. Bis(acetonitril)(tetracarbonyl)metall(O) darstellbar (Gl.45,46).



Aus Tris(acetonitril)(tricarbonyl)metall(O) erhält man die entsprechenden facialen Tris(isocyanid)(tricarbonyl)-Komplexe von Chrom(O), Molybdän(O) und Wolfram(O) (Gl.47).



Die durchwegs luftstabilen Verbindungen fallen nach Umkristallisation in mittleren bis guten Ausbeuten als weiße bzw. hellgelbe Kristalle an, die in polaren organischen Solventien wie CH_2Cl_2 oder CHCl_3 leicht löslich sind.

Tabelle 23 enthält die IR-, Tabelle 27 die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen.

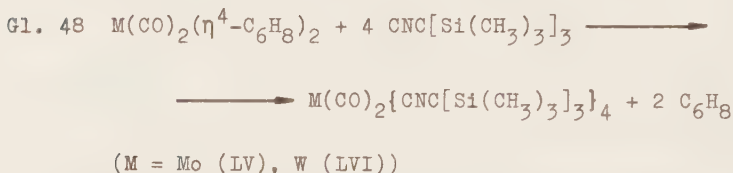
Das Massenspektrum von XLIX zeigt die gleichzeitige Abspaltung von vier CO-Molekülen aus M^+ zum intensitätsstarken $[\text{Cr}\{\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]^+$, das anschließend CH_3 - bzw. SiMe_3 -Gruppen abgibt (Tab. 25).

Tabelle 25

Charakteristische Fragmente in den Massenspektren von
 $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$ und $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{L}$ ($\text{L} = \text{CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$)

$\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$			$\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{L}$		
m/e	Ion	rel.Int.	m/e	Ion	rel.Int.
678	$\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2^+$	2,9	433	$\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_2\text{L}^+$	15,3
566	CrL_2^+	49,0	377	$\text{Mn}(\text{Cp})\text{L}^+$	98,6
551	$[\text{CrL}_2\text{-CH}_3]^+$	2,9	362	$[\text{Mn}(\text{Cp})\text{L-CH}_3]^+$	4,2
493	$[\text{CrL}_2\text{-SiMe}_3]^+$	7,8	304	$[\text{Mn}(\text{Cp})\text{L-SiMe}_3]^+$	6,9
492	$[\text{CrL}_2\text{-SiMe}_3\text{-H}]^+$	6,9	289	$[\text{Mn}(\text{Cp})\text{L-SiMe}_3\text{-CH}_3]^+$	18,1
478	$[\text{CrL}_2\text{-SiMe}_3\text{-CH}_3]^+$	1,9	231	$\text{Mn}(\text{Cp})\text{CNCSiMe}_3^+$	12,5
309	CrL^+	34,3	217	$\text{Mn}(\text{Cp})\text{CNCSiMe}_3\text{H}^+$	2,8
294	$[\text{CrL-CH}_3]^+$	9,8	201	$\text{Mn}(\text{Cp})\text{CNCSiMe}_3^+$	27,8
257	L^+	64,7	120	MnCp^+	16,7
242	$[\text{L-CH}_3]^+$	>100,0	73	SiMe_3^+	100,0
185	$\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_2\text{H}^+$	28,4	55	Mn^+	16,7
184	$\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_2^+$	20,6			
73	SiMe_3^+	100,0			
52	Cr^+	11,8			

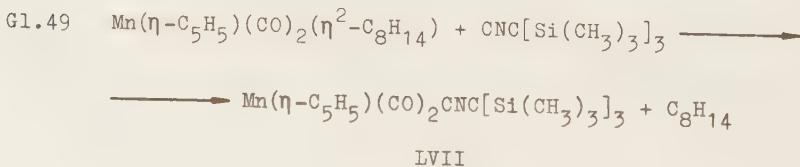
Erst bei Anwendung energischerer Bedingungen (80°C) gelingt die Substitution der beiden η^4 -Cyclohexadienliganden (Gl.48).

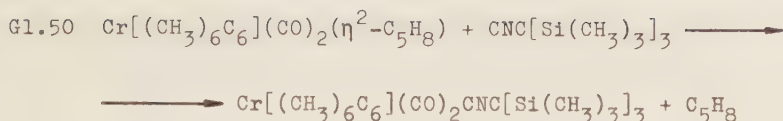


Die nach Reinigung über Kieselgel/ CH_2Cl_2 in schlechten Ausbeuten erhaltenen hellgelben Komplexe erweisen sich als ziemlich luftempfindlich. Selbst bei Aufbewahrung unter N_2 färben sie sich innerhalb weniger Tage braun. Gemäß ihrer C_{2v} -Symmetrie zeigen $\text{cis-M}(\text{CO})_2\{\text{CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3\}_4$ (LV und LVI) im IR-Spektrum je zwei $\nu(\text{CO})$ - und vier $\nu(\text{NC})$ -Banden (Tab.23).

II.4.3. Darstellung und Eigenschaften von $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{-CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ und $\text{Cr}[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6](\text{CO})_2\text{CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$

Die Komplexe $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ (LVII) und $\text{Cr}[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6](\text{CO})_2\text{CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ (LVIII) werden durch äquimolare Umsetzung von $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{cycloocten})$ bzw. $\text{Cr}[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6](\text{CO})_2(\text{cyclopenten})$ mit Tris(trimethylsilyl)methylisocyanid bei 60 - 80°C erhalten (Gl.49,50).





LVIII

Während der in Lösung labile Mangankomplex LVII erst nach Chromatographie an Kieselgel und anschließendem Umkristallisieren aus Petrolether in Form gelber Kristalle erhalten wurde, fiel LVIII schon beim Versetzen der Reaktionslösung mit Hexan in guten Ausbeuten als gelbe Nadeln an. Im festen Zustand erwiesen sich beide Komplexe als luftstabil.

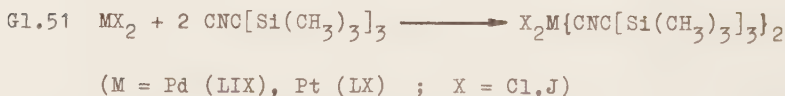
Im IR-Spektrum beobachtet man jeweils die erwarteten zwei $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen und eine $\nu(\text{NC})$ -Bande (Tab.23). Auffallend ist die im Vergleich mit XLVI niedrige Lage der $\nu(\text{NC})$ -Schwingung (2045 cm^{-1}) von LVIII die auf die starken Donoreigenschaften des Hexamethylbenzolliganden zurückzuführen ist.

Das ^1H -NMR-Spektrum der beiden Substanzen zeigt jeweils zwei Singulets, die von den Si-ständigen CH_3 -Gruppen und den Methylgruppen am Benzolring (LVIII) bzw. vom Cyclopentadienylring (LVII) (Tab.27) herrühren.

Im Massenspektrum von LVII ist die Abspaltung von zwei CO-Molekülen zum intensitätsstarken $[\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3]^+$ charakteristisch, das anschließend unter Abgabe von CH_3 und $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ weiter zerfällt (Tab.25).

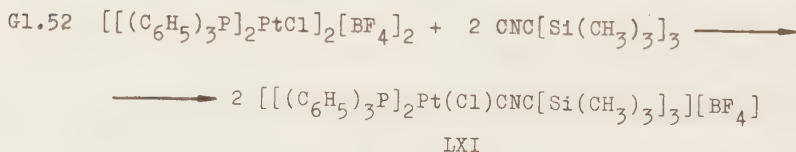
II.4.4. Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)methylisocyanid
mit Palladium(II)- und Platin(II)-Verbindungen

Behandelt man PtCl_2 bzw. PdJ_2 bei Raumtemperatur mehrere Stunden mit zwei Äquivalenten XLV, so entstehen die Komplexe LIX und LX (Gl.51).



Während LIX beim Versetzen der Reaktionslösung mit Ether als orangegelbe Kristalle analysenrein anfällt, kann der analoge Platinkomplex LX erst nach mehrmaligem Umkristallisieren unter großen Ausbeuteverlusten als schmutzig-weißes Pulver isoliert werden.

Aus dem Chlor-verbrückten Komplex $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{PtCl}]_2[\text{BF}_4]_2$ entsteht bei Umsetzung mit XLV rasch die weiße, pulvrige Verbindung LXI (Gl.52).



Alle drei Verbindungen werden IR-spektroskopisch und elementaranalytisch identifiziert. LIX und LXI zeigen im IR-Spektrum neben den charakteristischen $\delta(\text{CH})$ -Schwingungen der

SiMe₃-Gruppe jeweils nur eine ν(NC)-Bande bei 2185 bzw. 2195 cm⁻¹; für LIX ist damit die trans-Form bewiesen (Tab.26).

Tabelle 26

Charakteristische IR-Absorptionen (cm⁻¹) von PdJ₂L₂ ,
PtCl₂L₂ , [(Ph₃P)₂Pt(Cl)L][BF₄] , [CoL₅][Co(CO)₄] ,
[CoL₅][PF₆] und Fe₂(η-C₅H₅)₂(CO)₃L (L = CNC[Si(CH₃)₃]₃)

a= KBr b= CH ₂ Cl ₂ c= Hexan			
Verbindung	ν(CN)	ν(CO)	Sonstige Banden
PdJ ₂ L ₂ b)	2185m		^{a)} δ(SiMe ₃)=1258st
PtCl ₂ L ₂ b)	2235s 2195m		^{a)} δ(SiMe ₃)=1257st ν(Pt-Cl)= 305m 335s 353s
[(Ph ₃ P) ₂ Pt(Cl)L][BF ₄] b)	2195s		^{a)} δ(SiMe ₃)=1262st ν(BF ₄)=1050st,br ν(Pt-Cl)=326m
[CoL ₅][Co(CO) ₄] a)	2115sch 2095st	1878sst,br	^{a)} δ(SiMe ₃)=1252st
[CoL ₅][PF ₆] a)	2165m 2090s		^{a)} δ(SiMe ₃)=1255st ν(PF ₆)=830sst
Fe ₂ (η-C ₅ H ₅) ₂ (CO) ₃ L b)	2130sch 2110st	1943st 1742st 1775sch	^{a)} δ(SiMe ₃)=1257m

Bei LX sind dagegen im ν(NC)-Bereich zwei ν(NC)-Streckschwingungen bei 2235 und 2195 cm⁻¹ zu beobachten. Kristallisiert man die Substanz mehrmals um, so ist eine allmähliche Inten-

sitätsabnahme der höherwelligen Bande festzustellen. Das ist wohl so zu interpretieren, daß sich LX unter diesen Bedingungen allmählich in die trans-Form umwandelt (Tab.26). Hierfür sprechen auch die drei $\nu(\text{Pt-Cl})$ -Absorptionen zwischen 305 und 353 cm^{-1} , von denen zwei dem cis-Komplex und eine dem trans-Komplex zuzuordnen sind.

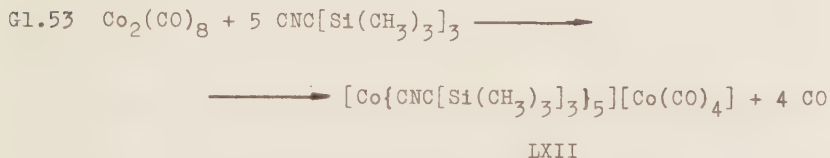
II.4.5. Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)methylisocyanid mit Dikobaltoctacarbonyl und Kobalt(II)chlorid

Die Reaktion zwischen Dikobaltoctacarbonyl und Isocyaniden führt im Sinne einer Redoxdisproportionierung zu- meist zum salzartigen $[\text{Co}(\text{CNR})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]$ ^{173,174}). Kürzlich fanden jedoch Manning et al. bei einer erneuten Untersuchung dieser Reaktion, daß neben $[\text{Co}(\text{CNR})_5][\text{Co}(\text{CO})_4]$ auch neutrale Komplexe des Typs $[\text{Co}(\text{CNR})_m(\text{CO})_{8-m}]$ ($m = 1, 2$ und 3) entstehen ^{175,176}).

Yamamoto und Mitarbeiter konnten schließlich durch Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit überschüssigem Isocyanid wie $2,6-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC}$, $2,4,6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NC}$ oder $2,6-(\text{CH}_3)_2-4-\text{BrC}_6\text{H}_2\text{NC}$ auch das total-Isocyanid-substituierte $\text{Co}_2(\text{CNR})_8$ mit zwei Isocyanidbrücken erhalten ^{177,178}).

So war es interessant, die Reaktionen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit dem sterisch besonders anspruchsvollen Isocyanid $\text{CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ (XLV) zu studieren. Neben der Frage, wie viele dieser Liganden maximal um ein Zentralmetall Platz finden, sollte auch geklärt werden, ob XLV die speziellen sterischen Erfordernisse eines Brückenliganden erfüllt.

Behandelt man $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit einem Überschuß an XLV, so erhält man nach Gl.53 in einer raschen Reaktion unter heftiger Gasentwicklung ausschließlich LXII

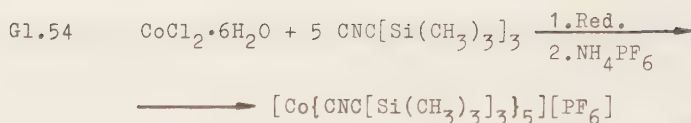


in mäßigen Ausbeuten. Das gelbe, pulvrige Produkt zersetzt sich allmählich, so z.B. auch beim Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$.

Das IR-Spektrum zeigt eine breite $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1878 cm^{-1} für die vier äquivalenten CO-Liganden im tetraedrischen $[\text{Co}(\text{CO})_4]$ -Anion und zwei schlecht aufgelöste, breite $\nu(\text{NC})$ -Schwingungen bei 2095 bzw. 2115 cm^{-1} (Tab.26). Leitfähigkeitsmessungen in Aceton ergaben das Vorliegen eines 1:1 Elektrolyten (vgl. III.2.5.9.)

1977 berichtete F.G.A.Stone von einem ersten Dikobaltoctaisocyanid, das durch Reduktion von $[\text{Co}(\text{CNR})_5][\text{PF}_6]$ ($\text{R} = \text{tert. Butylisocyanid}$) mittels Kaliumamalgam dargestellt wurde (179).

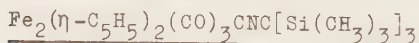
Reduziert man $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Gegenwart von überschüssigem XLV mit Hydrazinhydrat und versetzt anschließend mit Ammoniumhexafluorophosphat, so läßt sich in sehr schlechten Ausbeuten LXIII gewinnen (Gl.54).



LXIII

Die K/Hg-Reduktion von LXIII, dessen charakteristische IR-Schwingungen in Tabelle 26 aufgeführt sind, führt jedoch nicht zum gewünschten Dikobaltoctaisocyanid; es wurden nur Zersetzungsprodukte erhalten. Offenbar ist die sterische Hinderung des Liganden zu groß, um Isocyanidbrücken auszubilden.

II.4.6. Darstellung und Eigenschaften von Bis(η -cyclopentadienyl)(tricarbonyl)[tris(trimethylsilyl)methylisocyanid]dieisen

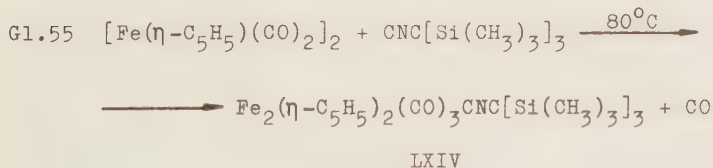


Heute wird dem dynamischen Verhalten Isocyanid-substituierter mehrkerniger Metallcarbonyle, in denen der Isocyanidligand eine dem CO-Liganden ¹⁸⁰⁻¹⁸³⁾ vergleichbare Mobilität zeigt, lebhaftes Interesse zuteil. Als "interne NMR-Sonde" kann die Isocyanid-Seitenkette wesentlich zur Aufklärung solcher Prozesse beitragen. In Komplexen wie $\text{Fe}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3\text{L}$ ($\text{L} = \text{CNCH}_3$ ^{175,184)}, $\text{CNC}(\text{CH}_3)_3$ ^{175,185,186)}, $\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ ¹⁷⁵⁾, $\text{Mo}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_5\text{CNCH}_3$ ^{187,188)}, $\text{Fe}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{CNCH}_3$ ^{175,189-191)}, $\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ ¹⁷⁵⁾) und $\text{Fe}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})(\text{CNCH}_3)_3$ ¹⁹⁰⁾ können die CO- bzw. RCN-Liganden entweder terminale oder (und) "verbrückende" Positionen einnehmen.

$\text{Fe}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{CNC}_6\text{H}_5$, dessen Isocyanidligand ausschließlich als Brücke fungiert ^{192,186}), zeigt dagegen keinerlei fluktuierendes Verhalten ¹⁸⁶). Über die Dynamik des ursprünglich in verschwindend kleinen Mengen isolierten doppelt Isocyanidverbrückten Komplexes $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{CNC}_6\text{H}_5)]_2$ ¹⁹³) ist nichts bekannt.

Auch $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CNC}_6\text{H}_5)_2]_2$, das kürzlich in unserem Arbeitskreis dargestellt ¹⁹⁴) und röntgenographisch charakterisiert wurde ¹⁹⁵), ist im gesamten Temperaturbereich bis zu seiner Zersetzung in Lösung starr.

Unser Interesse galt nun der Synthese und dem dynamischen Verhalten des Tris(trimethylsilyl)methylisocyanid-Derivats von $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$, das durch einfache Substitution von CO mit XLV zugänglich sein sollte (Gl.55).



Das nach längerem Rückflußkochen bei 80°C erhaltene Reaktionsgemisch wird zweimal an Kieselgel/ CH_2Cl_2 /THF chromatographiert. Die Hauptzone liefert schließlich in mittlerer Ausbeute LXIV in Form rotvioletter Kristalle.

Aus dem IR-Spektrum, das sowohl in Lösung als auch in KBr neben einer scharfen Bande im Bereich terminaler CN-Streckschwingungen noch eine schwache Schulter zeigt, ist zu

schließen, daß in Lösung zwei Isomere zugegen sind, die beide einen terminalen Isocyanidliganden tragen. Die dann ebenfalls zu erwartenden zwei terminalen CO-Streckschwingungen der beiden Isomeren fallen offensichtlich zu einer breiten, in KBr deutlich unsymmetrischen Absorption bei 1935 cm^{-1} zusammen (vgl. $[\text{cis-/trans-Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$ 196,183). Weiterhin finden sich die antisymmetrischen Streckfrequenzen der CO-Brückenliganden im charakteristischen Frequenzbereich zwischen 1700 und 1800 cm^{-1} (Tab.26). Vermutlich handelt es sich bei den in stark unterschiedlicher Konzentration nebeneinander vorliegenden Verbindungen um die cis- und trans-Isomeren LXIV a und b.

^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen bei variablen Temperaturen bestärken diese Annahme. Neben der unveränderlichen CH_3 -Linie zeigt LXIV im ^1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur eine breite C_5H_5 -Resonanzlinie bei $\delta = 4,52\text{ ppm}$. Kühlt man langsam ab, so beobachtet man Linienverbreiterung und ein allmähliches Herauswachsen eines zweiten C_5H_5 -Signals, zu dem sich schließlich bei -30°C nochmals zwei Schultern gesellen (Abb.3)(Tab.27).

Prinzipiell Gleiches zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum: Während bei -28°C deutlich zwei Signale für den C_5H_5 -Liganden zu sehen sind, wachsen die beiden C_5H_5 -Resonanzen bei Temperaturerhöhung allmählich zu einer breiten Linie zusammen, bis ab 30°C nur mehr ein Signal bei $\delta = 86,5\text{ ppm}$ beobachtet wird. Die CO-Resonanzen, die bei -28°C bei 214 ppm (CO terminal) und $280,4\text{ ppm}$ (CO-Brücke) liegen, sind bereits

Tabelle 27

^1H -NMR-Spektren von $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$, $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2$, $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3$,
 $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{L}$, $\text{Cr}[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6](\text{CO})_2\text{L}$, $\text{Fe}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3\text{L}$
 und L (L = $\text{CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$; M = Cr, W)

Chemische Verschiebung δ in ppm rel. TMS interner Standard

Verbindung	C_5H_5	$(\text{CH}_3)_6\text{C}_6$	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	Solvens
$\text{CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$			-0,03	CDCl_3
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$			-0,14	C_6D_6
$\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$			-0,13	C_6D_6
$\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2$			0,0	CDCl_3
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3$			-0,02	CDCl_3
$\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{L}$	4,4 (S, 5H)		-0,05 (S, 27H)	CDCl_3
$\text{Cr}[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6](\text{CO})_2\text{L}$		1,99 (S, 18H)	-0,02 (S, 27H)	CDCl_3
$\text{Fe}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3\text{L}$	4,52 * (S, 5H)		-0,13 (S, 27H)	CDCl_3
	4,57 ** 4,45 (2S, 5H)		-0,15 (S, 27H)	

* Gemessen bei Raumtemperatur ** Gemessen bei -40°C

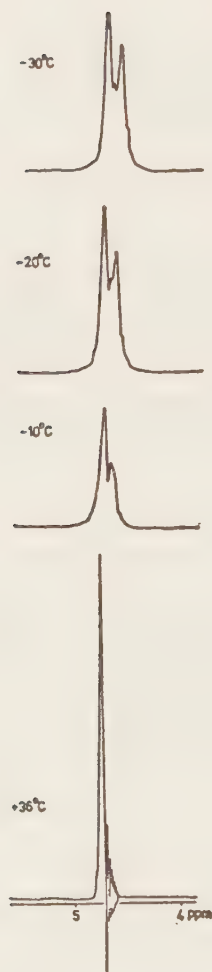


Abb.3
 ^1H -NMR-Spektrum von
LXIV bei variablen
Temperaturen

bei Raumtemperatur verschwunden

(Abb.4)(Tab.28).

Das Signal für das tertiäre C-Atom
[C(SiMe₃)₃] im ^{13}C -NMR-Spektrum hat
bei -28°C einen Satelliten, dessen In-
tensität bei Temperaturerhöhung zu-
nimmt.

Damit zeigen beide NMR-Studien ein
dynamisches Verhalten von LXIV an,
das nach Cotton und Adams ¹⁸⁵⁾ mit
zwei neben- bzw. nacheinander ablau-
fenden Prozessen erklärt werden kann
(Abb.5):

a. Ähnlich wie bei $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$
182,183,189) erfolgt sowohl beim
cis- als auch beim trans-Isomeren A
bzw. A' ein paarweises "kompensato-
risches" Öffnen der CO-Brücken zum
Isomeren C. Eine Rotation von etwa
 120° um die Metall-Metallbindung und
Rückkehr von zwei CO-Gruppen in die
Brückenstellung wandelt die Isomeren
ineinander um. Dieser Vorgang der cis-/
trans-Isomerisierung läuft bereits bei
Raumtemperatur so rasch ab, daß im ^{13}C -
NMR-Spektrum keine CO-Resonanzen mehr
registriert werden. Das Auftreten zu-

Tabelle 28

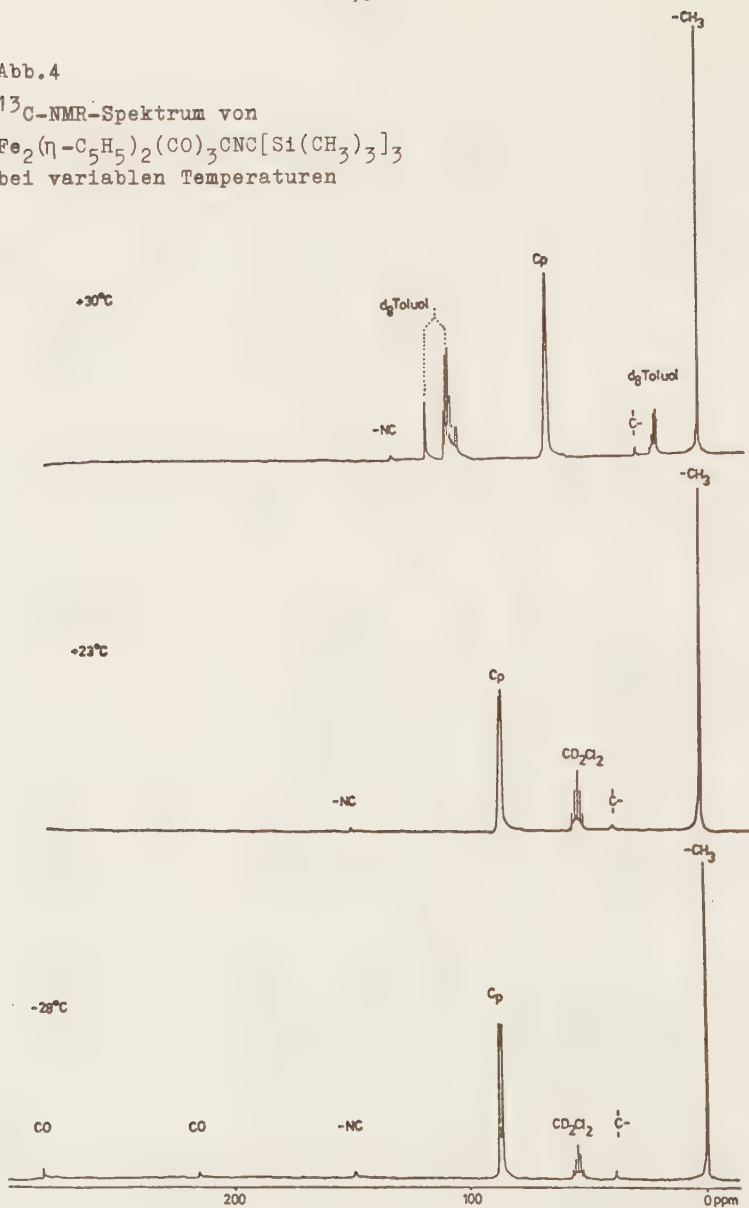
^{13}C -NMR-Spektren von $\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$, PtL_2 , $\text{Fe}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3\text{L}$ und L
 $(\text{L} = \text{CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3)$

Chemische Verschiebung δ in ppm rel. TMS interner Standard

Verbindung	CO	CN	C_5H_5	$\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$	CH_3	Solvens
$\text{CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$		156,5		33,7	0,3	C_6D_6
$\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$	198,6 ^a 195,4 ^b	137,6		37,4	0,4	d ₆ -Aceton
PtL_2		150,1		35,9	0,4	d ₈ -Toluol
$\text{Fe}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3\text{L}$	30° -28°	152,6 148,1	86,5 87,0 85,9	39,0 38,1	0,6 0,0	d ₈ -Toluol CD_2Cl_2
	280,4 ^c 214,2 ^d					
a = trans CO b = cis CO c = CO-Brücke d = terminales CO						

Abb.4

^{13}C -NMR-Spektrum von
 $\text{Fe}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3\text{CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$
 bei variablen Temperaturen



sätzlicher Satelliten im ^1H -NMR- (C_5H_5 -Signal, -30°C) und ^{13}C -NMR-Spektrum (" CSi_3 ", -28°C) ist als weiterer Beweis für das Vorliegen von cis- und trans-Isomeren zu werten.

b. Erst bei höherer Temperatur wandert der Isocyanidligand rasch von einem Metall zum anderen. Wie in Abb.5 gezeigt, geht dieser Prozess vom nichtverbrückten C aus. Anstatt in die stabile Struktur mit zwei Brückencarbonylliganden A oder A' zurückzukehren, kann der Isocyanidligand zusammen mit einem CO-Liganden in Brückenposition rücken. Ausgehend von B bzw. B' bildet sich entweder C zurück oder das Rotamere C', d.h. der Isocyanidligand wechselt zwischen den beiden Eisen-Atomen.

Die Fragmentierung im Massenspektrum von LXIV ist geprägt durch die übliche Abgabe der CO-Gruppen aus dem Molekulation, begleitet vom Zerfall des Liganden bis hin zur Fragmentierung des Cp_2Fe_2 -Gerüsts mit den intensitätsstarken Ionen $[\text{Cp}_2\text{Fe}_2]^+$, $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$ und $[\text{CpFe}]^+$ (Tab.29).

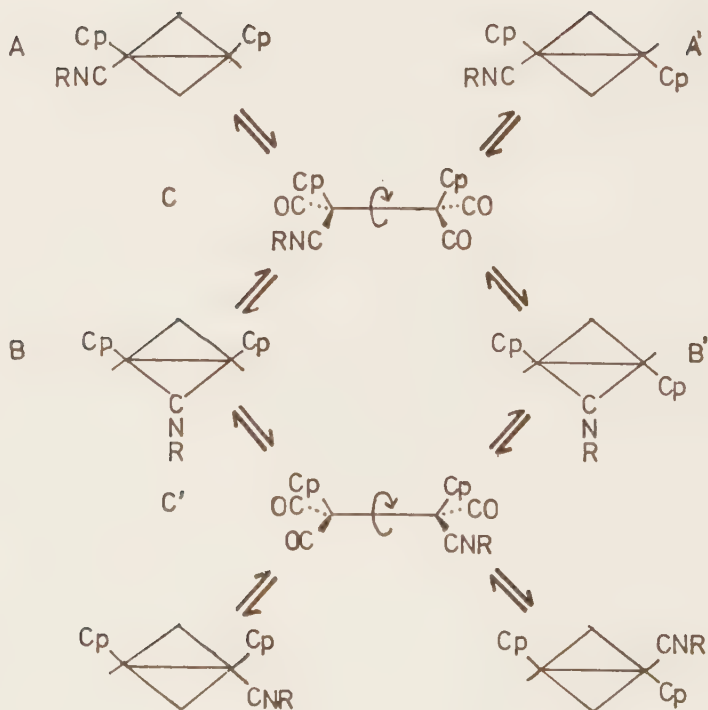
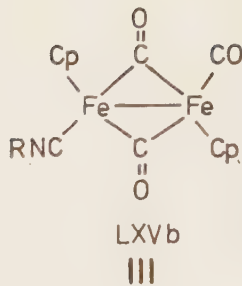
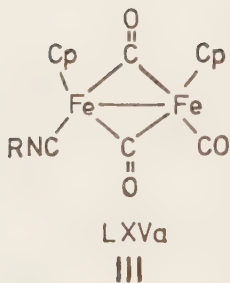
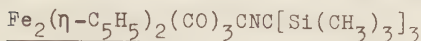


Abb.5

Schematische Darstellung der Isomerisierungsmöglichkeiten
von $\text{Fe}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3\text{CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$

Tabelle 29

Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von



m/e	Ion	rel.Int.
582	$[\text{Fe}_2(\text{Cp})_2(\text{CO})_3\text{L-H}]^+$	1,1
510	$\text{Fe}_2(\text{Cp})_2(\text{CO})_3\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_2^+$	2,1
498	$[\text{Fe}_2(\text{Cp})_2\text{L-H}]^+$	1,8
426	$\text{Fe}_2(\text{Cp})_2\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_2^+$	4,9
377	$[\text{Fe}(\text{Cp})\text{L-H}]^+$	18,6
305	$\text{Fe}(\text{Cp})\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_2^+$	22,5
257	L^+	62,7
242	$\text{Fe}_2(\text{Cp})_2^+$	>100,0
186	$\text{Fe}(\text{Cp})_2^+$	>100,0
121	FeCp^+	>100,0
73	SiMe_3^+	100,0
65	Cp^+	58,8
56	Fe^+	55,9

$\text{Cp} = \eta\text{-C}_5\text{H}_5$

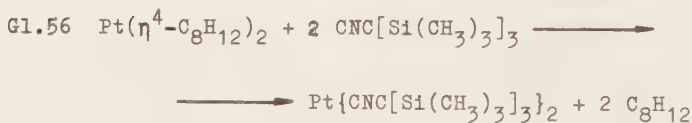
$\text{L} = \text{CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$

II.4.7. Umsetzung von Bis(cyclooctadien-1,5)nickel und
-platin mit Tris(trimethylsilyl)methylisocyanid

Während Reaktionen von sperrigen Phosphanen wie $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ mit Nickel(0)- und Platin(0)-Verbindungen zweifach koordinierte Platin(0)-bzw. Nickel(0)-Komplexe ergeben 160,161), sind ähnliche koordinativ ungesättigte Komplexe mit Isocyanidliganden nicht bekannt. Umsetzungen von Bis(cyclooctadien-1,5)platin bzw. Bis(cyclooctadien-1,5)

nickel mit tert.-Butylisocyanid führten jeweils zur Bildung von Isocyanidverbindungen wie $\text{Pt}_3(\text{CN}^t\text{Bu})_6$ ^{162,197}) bzw. $\text{Ni}_4(\text{CN}^t\text{Bu})_7$ ¹⁹⁸) und $\text{Ni}(\text{CN}^t\text{Bu})_4$, die durch IR-Spektren und Röntgenstrukturen charakterisiert wurden.

Aus der Umsetzung von $\text{Pt}(\text{COD})_2$ (COD = Cyclooctadien-1,5) mit $\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3$ im Verhältnis 1:2 nach Gl.56



LXV

resultierte ein hellgelbes, extrem luftempfindliches Pulver, das praktisch analysenrein anfällt.

Sein IR-Spektrum zeigt nur eine $\nu(\text{NC})$ -Schwingung bei 2065 cm^{-1} (Tab.30). Banden im Bereich von $1600 - 1800 \text{ cm}^{-1}$, der charakteristisch für Isocyanidbrücken ist, werden nicht beobachtet. Im Verein mit den analytischen Daten und Molekulargewichtsbestimmungen läßt dies den Schluß zu, daß hier erstmals ein zweifach koordinierter Isocyanid-Platin(0)-Komplex vorliegt. Auch bei der Umsetzung Metallkomponente/Isocyanid im Verhältnis 1:4 entsteht laut IR-Spektrum kein Isocyanid-verbrückter Komplex.

Bei längerem Aufbewahren im Kühlschrank geht die gelbe Farbe von LXV in rotbraun über, und die $\nu(\text{NC})$ -Bande verschiebt sich zu höheren Wellenzahlen.

Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei der Nickel-Spezies

"[Ni{CNC(SiMe₃)₃}₂]" gemacht, die auf analogem Weg (Gl.56) erhalten wird, bisher jedoch nicht eindeutig charakterisiert werden konnte.

Tabelle 30

Charakteristische IR-Absorptionen (cm⁻¹) von ML₂ ,
M(CH₃)₃JL₂ , M(CF₃)₂COL₂ , NiCS₂L₂ , [PtCS₂L₂]₂ und L
(L = CNC[Si(CH₃)₃]₃ M = Pt, Ni)

a = KBr b = CH₂Cl₂ c = Hexan

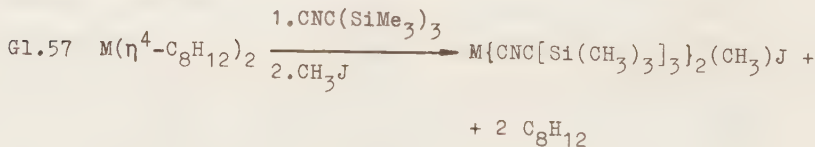
Verbindung	ν(CN)	Sonstige Banden
CNC[Si(CH ₃) ₃] ₃ ^{a)}	2090m	δ(SiMe ₃)=1255st
PtL ₂ ^{a)}	2065st, br	δ(SiMe ₃)=1253m
NiL ₂ ? ^{c)}	2015st	δ(SiMe ₃)=1252m
Pt(CH ₃) ₃ JL ₂ ^{b)}	2167st 2165st 2115sst	δ(SiMe ₃)=1252st ^{a)}
Ni(CH ₃) ₃ JL ₂ ^{b)}	2143st	δ(SiMe ₃)=1250st ^{a)}
Pt(CF ₃) ₂ COL ₂ ^{b)}	2180m 2158st	δ(SiMe ₃)=1258st ^{a)}
Ni(CF ₃) ₂ COL ₂ ^{b)}	2150m 2135st	δ(SiMe ₃)=1257st ^{a)}
[PtCS ₂ L ₂] ₂ ^{b)}	2172s-m 2150m 2130m	δ(SiMe ₃)=1257st ^{a)} ν(C-S)=990m
NiCS ₂ L ₂ ^{b)}	2145st 2132st	δ(SiMe ₃)=1252st ^{a)} ν(C=S)=1175st

II.5. Oxidative Additionen am Tris(trimethylsilyl)
methylisocyanidkomplex von Nickel(0) und Platin(0)

II.5.1. Reaktion von "M{CNC[Si(CH₃)₃]₃}₂" mit CH₃J
(M = Pt, Ni)

Chatt und Shaw ¹⁹⁹⁾ berichteten 1959 erstmals über oxidative Additionen an Platin(0)-Komplexen. In den folgenden Jahren erschien eine Reihe von Arbeiten, die Reaktionen von Pt[P(C₆H₅)₃]₄ mit Säuren HX ²⁰⁰⁾, Alkyl- bzw. Acylhalogeniden ^{201,202)}, Olefinen ²⁰³⁾ und perfluorierten ungesättigten Kohlenstoffverbindungen ^{204,205)} beschrieben. Gleichermäßen rückten Reaktionen an Palladium(0)-^{202,206,207)} und Nickel(0)-Verbindungen ²⁰⁸⁻²¹⁰⁾ ins Blickfeld.

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Komplexe Pt[CNC(SiMe₃)₃]₂ und Ni[CNC(SiMe₃)₃]₂(?) wurde zur Untersuchung ihres Reaktionsverhaltens auf ihre Isolierung verzichtet. Vielmehr wurden die Komplexe nach Gl.57 "in situ" erzeugt und sogleich mit den Reaktionspartnern umgesetzt.

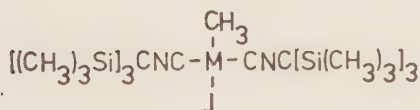
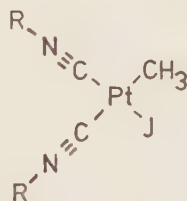


(M = Pt(LXVI), Ni(LXVII))

Die Komplexe LXVI und LXVII fallen sofort nach Zugabe von CH₃J zu "M[CNC(SiMe₃)₃]₂" aus der Pentanlösung als gelbe

Pulver aus, die sich leicht aus CH_2Cl_2 /Hexan umfällen lassen. Im Gegensatz zu LXVII lässt sich das Reaktionsprodukt LXVI in einen etherlöslichen (LXVIa) und einen etherunlöslichen Bestandteil (LXVIb) trennen.

Während LXVIb und LXVII im IR-Spektrum nur je eine $\nu(\text{NC})$ -Absorbtionsschwingung zeigen, sind bei LXVIa zwei $\nu(\text{NC})$ -Banden zu beobachten (Tab.30), die für eine cis-Diisocyanidstruktur sprechen. LXVIb und LXVII sollten demnach in der trans-Form vorliegen.


$$M = \text{Pt(LXVIb)}, \text{Ni(LXVII)}$$

$$R = C(SiMe_3)_3$$

LXVIa

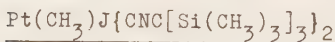
Die starken kurzwelligen Verschiebungen der $\nu(\text{NC})$ -Frequenzen von LXVIA,b (2167 cm^{-1} , 2115 cm^{-1}) gegenüber $\text{Pt}[\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ ($\nu(\text{NC}) = 2065\text{ cm}^{-1}$) sowie LXVII (2145 cm^{-1}) gegenüber " $\text{Ni}[\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ " ($\nu(\text{NC}) = 2015\text{ cm}^{-1}$) weisen eindeutig auf eine Erhöhung der formalen Oxidationsstufe des Platins bzw. Nickels hin.

Das ^1H -NMR-Spektrum von LXVIb zeigt die erwarteten zwei Singulets bei $\delta = 0,59$ ppm (Pt-CH_3) und $\delta = 0,03$ ppm (Si-CH_3) im Integrationsverhältnis 3:54.

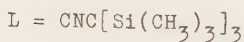
Der charakteristische Zerfall im Massenspektrum von LXVIb ist auf die Abspaltung von CH_3 - sowie J-Radikalen aus dem Molekulation beschränkt, das jedoch nicht registriert wird. Es erscheint lediglich das um ein H^+ -Ion ärmere Fragment bei $m/e = 850$ (Tab.31).

Tabelle 31

Charakteristische Fragmente im Massenspektrum von



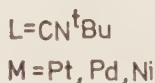
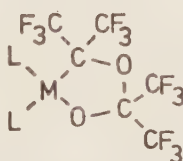
m/e	Ion	rel.Int.
850	$[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{JL}_2-\text{H}]^+$	3,1
836	PtJL_2^+	2,1
724	$\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{L}_2^+$	57,3
709	PtL_2^+	3,1
437	$\text{PtCNC}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2^+$	2,7
257	L^+	100,0
242	$\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_2\text{SiMe}_2^+$	>100,0
73	SiMe_3^+	>100,0



II.5.2. Reaktion von "in situ" erzeugtem $\text{M}\{\text{CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\}_2$
mit Hexafluoraceton (M = Pt, Ni)

Die Kenntnis des Verhaltens von Platin(O)-, Palladium(O)- und Nickel(O)-Isocyanidkomplexen gegenüber perfluorierten Alkyl- und Olefinverbindungen ist vor allem den

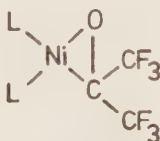
Arbeiten von F.G.A.Stone et al. zu verdanken. So reagieren z.B. Komplexe wie $\text{Pt}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})_2$ ¹⁶²⁾, $\text{Pd}(\text{CN}^t\text{Bu})_2$ ²¹¹⁾ und $\text{Ni}(\text{CN}^t\text{Bu})_4$ ^{212,213)} mit überschüssigem Hexafluoraceton unter Anlagerung von zwei Molekülen zu einem "Metalla-Fünfring" LXVIII.



LXVIII

Überraschenderweise reagiert auch die dreikernige Verbindung $\text{Pt}_3(\text{CN}^t\text{Bu})_6$ mit Hexafluoraceton zu LXVIII ²¹⁴⁾.

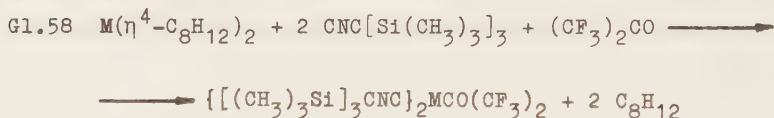
Vor einigen Jahren fand S.P.Ittel ²⁰⁸⁾, daß Isocyanid-Nickel(0)-Komplexe mit Hexafluoraceton Metalla-Dreiring-Verbindungen wie LXIX bilden können.



LXIX

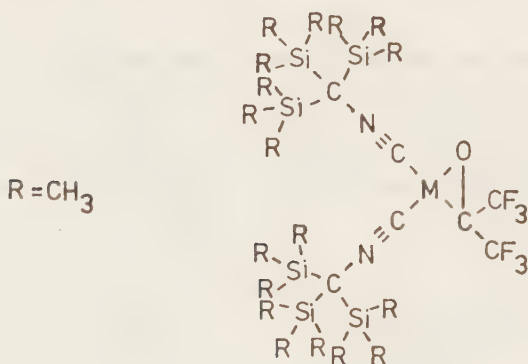
Durch Umsetzung von $\text{CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ mit $\text{M}(\text{COD})_2$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Ni}$) und nachfolgendes Aufkondensieren von $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$ erwarteten wir ebenfalls Metalla-Fünfringheterocyclen. Überraschenderweise stellte sich jedoch heraus, daß sowohl im Platin- als

auch im Nickel-Fall nur ein $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$ -Molekül, selbst bei großem Überschuß an $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$, im Komplex verbleibt (LXXII) (Gl. 58).



(M = Pt (LXX), Ni (LXXI))

Hier verhindert offensichtlich der sperrige Ligand XLV Anlagerung und Einbau eines zweiten $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$ -Moleküls.



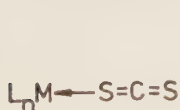
LXXII

Cis-Stellung der Isocyanidliganden ist durch jeweils zwei starke $\nu(\text{NC})$ -Banden im IR-Spektrum belegt (Tab. 31); ihre Lage spricht eindeutig für side-on-Bindung des Keton-Liganden.

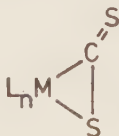
Für das Vorliegen von nur einem $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$ -Liganden spricht auch das ^{19}F -NMR-Spektrum von LXX, das nur ein Triplett bei $\delta = 67,4$ ppm (rel. CFCl_3) zeigt. Im Gegensatz dazu weist der Platinkomplex LXVIII mit zwei $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$ -Liganden zwei Septetts bei 66,9 und 80,1 ppm (CFCl_3) auf ^{214).}

II.5.3. Reaktion von " $\text{M}\{\text{CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_2$ " mit Kohlenstoff-
disulfid. (M = Pt, Ni)

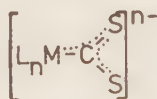
Von einem Komplex mit koordiniertem CS_2 wurde erstmals 1963 berichtet ²¹⁶⁾. Prinzipiell sind drei Bindungsmöglichkeiten von CS_2 in einkernigen Metallkomplexen denkbar:



LXXIII



LXXIV



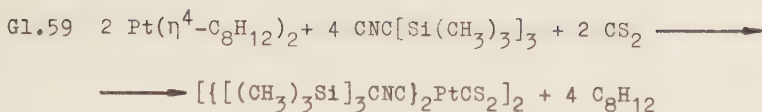
LXXV

Während es eine große Anzahl π -gebundener CS_2 -Komplexe (LXXIV) gibt ²¹⁷⁾, existiert unseres Wissens bis heute keine in Substanz isolierte Verbindung mit $\eta^1\text{-(C)}$ -Koordination (LXXV), obwohl diese Struktur CS_2 -Addukten an Carbonylmetallate wie $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]^-$ ²¹⁸⁾ oder $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ ²¹⁹⁾ zugeschrieben wird. Beispiele für $\eta^1\text{-(S)}$ -Koordination von CS_2 (LXXIII) sind sehr selten und nicht unumstritten.

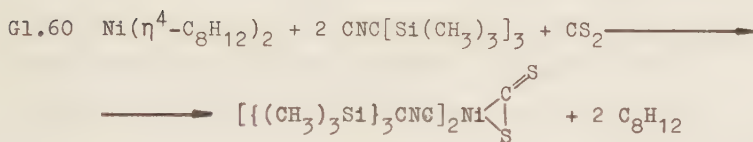
So war es interessant das Bindungsverhalten von CS_2 gegenüber Di[tris(trimethylsilyl)methylisocyanid]platin und -Nickel zu untersuchen. Elementaranalysen der Reaktionsprodukte von " $\text{M}[\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ " mit CS_2 weisen sowohl für den Platin- (LXXVI) als auch für den Nickelkomplex (LXXVII) auf eine Zusammensetzung $\text{C}_{23}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{MS}_2\text{Si}_6$ hin ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Ni}$), d.h. an die $[\text{M}\{\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]$ -Einheit ist nur eine CS_2 -Gruppe gebunden.

Die IR-Spektren von LXXVII - $2145, 2132 \text{ cm}^{-1}$ [$\nu(\text{NC})$]; 1175 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{S})$] - sprechen für ein $\eta^2(\text{CS})$ gebundenes CS_2 -Molekül. Überraschenderweise zeigt Komplex LXXVI im $\nu(\text{NC})$ -Bereich drei schwache bis mittelstarke Absorptionen sowie eine Bande bei 996 cm^{-1} . Für eine $\nu(\text{C}=\text{S})$ -Schwingung erscheint diese Bande zu tief, liegt eher im Bereich der Schwingungsfrequenzen von C-S-Einfachbindungen (Tab.30). Eine osmometrische Molekulargewichtsbestimmung ergab klar, daß ein Dimeres von LXXVI vorliegt, dessen Struktur nur röntgenographisch zu ermitteln ist. Angesichts der Fülle von verschiedenartigen Reaktionsprodukten, die CS_2 in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen zu bilden vermag ²¹⁷⁾, erscheinen Strukturvorschläge auf der Basis rein spektroskopischer bzw. analytischer Daten außerordentlich riskant und spekulativ.

Die Komplexe LXXVI und LXXVII können leicht durch Umsetzung von " $\text{M}[\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ " mit überschüssigem CS_2 in Hexan als gelbe Pulver in mittleren Ausbeuten erhalten werden (Gl.59,60).



LXXVI



LXXVII

Während LXXVII sich in Lösung als recht labil erweist, kann LXXVI gut aus CH_2Cl_2 /Hexan umkristallisiert werden. Bei höheren Temperaturen zersetzen sich beide Komplexe allmählich.

III. Beschreibung der Versuche

1. Vorbemerkungen

1.1. Arbeitsmethodik

Alle Reaktionen wurden routinemäßig unter Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren mit Stickstoff gesättigt und je nach Art des Lösungsmittels über Na, P_2O_5 oder Molekularsieb (Fa. Merck, 3 bzw. 4 A) getrocknet. Für chromatographische Trennungen fanden Kieselgel (Merck 0,2 - 0,5 mm) und Florisil (Merck 100 - 160 mesh) Verwendung. Photochemische Reaktionen wurden mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner Typ TQ 150 (Fa. Original Hanau) durchgeführt.

III.1.2. Physikalische Messungen und Analysen

Die Spektren und sonstigen physikalischen Daten der beschriebenen Verbindungen wurden auf folgenden Geräten erhalten:

IR-Spektren	Zeiss IMR 16 Infrarot-Spektralphotometer Perkin Elmer 621 Doppelstrahlphotometer
NMR-Spektren	JEOL JNM-PS-100 mit 12 K-Nicolet-Rechner Typ 1080 JEOL JNM-C-60HL
Massenspektren	Varian CH-5 (Elektronenenergie 70 eV)

Molmasse Dampfdruck-Osmometer der Fa. Knauer
 (Berlin)
 Lösungsmittel: Benzol p.A.
 Leitfähigkeit WTW R 11 mit Normmeßzelle ($1\Omega^{-1}$)
 Lösungsmittel: Aceton p.A.; $T = 18^{\circ}\text{C}$
 Schmelzpunkt Büchi 510 Schmelzpunktsbestimmungsapparatur

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Bei den ^{31}P -NMR-Spektren diente 85%ige H_3PO_4 als externer Standard. In Richtung "tiefes Feld" wurden den ^{31}P -Resonanzen negative δ -Werte zugewiesen ²²⁰⁾. Bei den ^{13}C -NMR-Messungen werden die ^{13}C -Signale der jeweiligen Lösungsmittel als Standard benutzt und die Resonanzsignale der Verbindungen nach der Beziehung $\delta_{\text{TMS}} = \delta_{\text{Solvens}} - X_{\text{Solvens}}$ (X = chemische Verschiebung des jeweiligen Solvens) ²²¹⁾ auf TMS als Standard bezogen. Die Durchführung der C, H, N-Analyse erfolgte im Institut für Anorganische Chemie der Universität München bzw. Erlangen-Nürnberg.

III.1.3. Ausgangsverbindungen

Die verwendeten Ausgangssubstanzen wurden, sofern nicht im Handel erhältlich, nach Literaturvorschriften dargestellt und nach geeigneten Methoden gereinigt:
 $\text{CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ ¹¹⁾, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ ³⁷⁾, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCN}$ ⁴¹⁾,
 $(\text{CH}_3)_3\text{SnCN}$ ³⁸⁾, $\text{Cr}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)$ ^{222, 111)}, $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{-}$
 $(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)$ ^{222, 111)}, $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ ^{107, 109)}, $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{-}$
 $(\text{CH}_3\text{CN})_3$ ^{107, 109)}, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CN})_2$ ³⁷⁾, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCN}$ ^{146, 147)},

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ²²³), AgCNO ²²⁴), $[\text{NEt}_4][\text{W}(\text{Br})(\text{CO})_5]$ ¹⁵²),
 $\text{W}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ¹⁰⁸), $\text{W}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ ¹⁰⁷), $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-}$
 $\text{-(}\eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14}\text{)(CO)}_2$ ²²⁵), $\text{Cr}[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6](\eta^2\text{-C}_5\text{H}_8)(\text{CO})_2$ ²²⁶),
 $\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)_2(\text{CO})_2$ ¹⁰⁹), $\text{W}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)_2(\text{CO})_2$ ¹¹³),
 $\text{Pt}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})_2$ ^{162,227}), $\text{Ni}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})_2$ ¹²⁰), $[\text{PtCl}(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{BF}_4]_2$ ^{124,215})

Die im folgenden beschriebene Synthese von $\text{CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$
 lehnt sich eng an das von West und Gornowicz ¹¹⁾ publizierte
 Verfahren und wurde lediglich an einigen Stellen modifiziert.

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 52 ml (0,08 Mol)
 1,6 molarem n-Butyllithium in Hexan und 50 ml THF tropft
 man unter Stickstoffatmosphäre langsam (ca. 30 Min.) auf -78°C
 gekühltes Methylisocyanid (4,4 ml = 0,08 Mol) in 50 ml THF.
 30 Minuten später fügt man rasch 10 ml (0,08 Mol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$
 hinzu und rührt etwa eine Stunde. Anschließend tropft man
 eine gekühlte Lösung (-78°C) von 52 ml 1,6 molarem n-Butyl-
 lithium (0,08 Mol) langsam zum Reaktionsgemisch. Nach weiteren
 30 Minuten Reaktionszeit werden schließlich nochmals 10 ml
 (0,08 Mol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ rasch zugegeben und zwei Stunden ge-
 rührt. Nun läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur
 kommen, zieht das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab und
 fügt ca. 70 ml n-Hexan dazu. Das ausgefallene LiCl wird durch
 Filtration unter Stickstoffatmosphäre abgetrennt und das
 braune Filtrat auf etwa 40 ml eingengt. Durch mehrstündiges
 Ausfrieren bei -20°C fällt $\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3$ als brauner Nieder-
 schlag an. Mehrfaches Umkristallisieren aus Hexan und an-
 schließendes Ausfrieren (-20°) ergibt farblose, luftstabile

Kristalle. Das noch in der Mutterlauge befindliche $\text{CNCH}(\text{SiMe}_3)_2$ kann durch Destillation ($70^\circ - 75^\circ\text{C}/1\text{ mm}$) als gelbe Flüssigkeit erhalten werden.

Ausbeuten: $\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3$ 5,2g (0,02 Mol, 25%)
 $\text{CNCH}(\text{SiMe}_3)_2$ 3,3g (0,018 Mol, 22%)

III.2. Darstellung der Verbindungen

2.1. Metallkomplexe mit $(\text{CH}_3)_3\text{ECN}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{ECN}$ (E = Si, Sn)

2.1.1. Pentacarbonyl(isocyanotrimethylsilan)chrom $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3$

1,54g (7 mMol) Chromhexacarbonyl, welches in ca. 500 ml argongesättigtem THF gelöst wurde, werden etwa vier Stunden bestrahlt (Hg-Hochdruckbrenner TQ 150). Anschließend gibt man Cyanotrimethylsilan in leichtem Überschuß hinzu. Im Laufe von etwa drei Stunden verfärbt sich die Lösung von orangegelb nach hellgelb bis fast farblos. Nach Abzug aller flüchtigen Bestandteile im Wasserstrahlvakuum sublimiert man zunächst überschüssiges Hexacarbonyl im Hochvakuum bei Raumtemperatur ab. Die Reinigung der entstandenen Verbindung erfolgt ebenfalls durch Sublimation im Hochvakuum ($10^{-3}\text{ Torr}/50 - 70^\circ\text{C}$). Man erhält ein weißes Pulver.

Ausbeute: 1,65g (5,6 mMol, 81% bez.auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$)

Schmp.: $107 - 108^\circ\text{C}$

Pentacarbonyl(isocyanotrimethylsilan)molybdän



2,64g (10 mMol) Molybdänhexacarbonyl werden auf gleiche Weise mit Me_3SiCN umgesetzt und aufgearbeitet wie das Chrom-Analoge.

Ausbeute: 0,35g (1 mMol, 10% bez.auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$)

Schmp.: 93 - 97°C (Zers.)

Pentacarbonyl(isocyanotrimethylsilan)wolfram



2,5g (7 mMol) Wolframhexacarbonyl werden unter Argonatmosphäre vier Stunden in 500 ml THF bestrahlt und mit überschüssigem Me_3SiCN versetzt. Aufarbeitung erfolgt wie bei $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSiMe}_3$.

Ausbeute: 2.66g (6,3 mMol, 90% bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$)

Schmp.: 128 - 130°C

III.2.1.2. Pentacarbonyl(isocyanotriphenylsilan)chrom



Man bestrahlt 0,55g (2,5 mMol) Chromhexacarbonyl vier Stunden in etwa 500 ml THF, versetzt anschließend die orangegelbe Lösung mit 0,7g (2,5 mMol) Cyanotriphenylsilan und rührt 20 Stunden bei Raumtemperatur. Nach Abzug des Lösungsmittels versetzt man den braungelben Rückstand mit möglichst wenig Methylenchlorid, filtriert gegebenenfalls,

gibt etwas Hexan hinzu und friert bei -20°C einige Tage lang das Produkt aus. Es bilden sich allmählich orangegelbe Kristalle.

Ausbeute: 0,4g (0,8 mMol, 32% bez.auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$)

Schmp.: $78 - 80^{\circ}\text{C}$

Pentacarbonyl(isocyanotriphenylsilan)wolfram



Ausbeute: 0,54g (0,9 mMol, 36% bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$)

Schmp.: $76 - 78^{\circ}\text{C}$

III.2.1.3. Pentacarbonyl(isocyanotrimethylstannan)chrom



1,1g (5 mMol) Chromhexacarbonyl werden vier Stunden in ca. 500 ml argongesättigtem THF bestrahlt und anschließend mit 0,95g (5 mMol) Cyanotrimethylstannan versetzt. Innerhalb einer Stunde ändert sich die Farbe der Lösung von orangegelb nach hellgelb. Nun zieht man das Lösungsmittel ab und entfernt aus dem blaßgelben Rückstand überschüssiges Hexacarbonyl sowie Me_3SnCN durch Sublimation im Hochvakuum (10^{-3} Torr/ 80°C). Durch Umkristallisieren des Rückstands aus Hexan erhält man die Substanz als weißes Pulver.

Ausbeute: 0,68g (1,7 mMol, 35% bez. auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$)

Schmp.: $145 - 146^{\circ}\text{C}$

Pentacarbonyl(isocyanotrimethylstannan)molybdän



2,64g (10 mMol) Molybdänhexacarbonyl werden bestrahlt und mit 1,9g (10 mMol) Cyanotrimethylstannan versetzt. Aufarbeitung und Reinigung erfolgt wie bei $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSnMe}_3$.

Ausbeute: 0,57g (1,2 mMol, 12% bez. auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$)

Schmp.: 144 - 146°C

Pentacarbonyl(isocyanotrimethylstannan)wolfram



3,52g (10 mMol) werden wie oben angegeben bestrahlt und mit 1,9g (10 mMol) Cyanotrimethylstannan versetzt. Aufarbeitung und Reinigung erfolgt wie bei $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSnMe}_3$.

Ausbeute: 2,29g (4,5 mMol, 45% bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$)

Schmp.: 174,5 - 175,5°C

III.2.1.4. Pentacarbonyl(isocyanotriphenylstannan)chrom



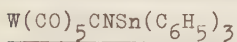
0,55g (2,5 mMol) Chromhexacarbonyl werden vier Stunden in ca. 500 ml argongesättigtem THF bestrahlt und anschließend mit 0,90g (2,4 mMol) Cyanotriphenylstannan versetzt. Innerhalb von drei Stunden ändert sich die Farbe der Lösung von orangegelb nach hellgelb. Nun zieht man das Lösungsmittel ab und entfernt überschüssiges Hexacarbonyl durch

Sublimation (10^{-3} Torr/25°C). Den braungelben Rückstand nimmt man in möglichst wenig Methylenchlorid auf, filtriert über Filtercellulose und versetzt vorsichtig mit Pentan. Nach mehrtägigem Liegen im Tiefkühlschrank bilden sich hellgelbe Kriställchen, die unter Kühlung abfiltriert werden.

Ausbeute: 0,36g (0,65 mMol, 27% bez. auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$)

Schmp.: 59 - 61°C

Pentacarbonyl(isocyanotriphenylstannan)wolfram



Das auf gleiche Weise wie $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSnPh}_3$ dargestellte $\text{W}(\text{CO})_5\text{CNSnPh}_3$ bildet nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan hellgelbe Nadeln, die bei 81 - 82°C schmelzen und leichte Zersetzung zeigen.

Ausbeute: 0,46g (0,65 mMol, 27% bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$)

III.2.1.5. Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(isocyanotrimethylsilan)mangan $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3$

Methode 1: 0,3g (1 mMol) Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(η^2 -cycloocten)mangan und 0,7g (7 mMol) Cyano-trimethylsilan werden in 20 ml Hexan gelöst und etwa 18 Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile abgezogen und evtl. vorhandenes $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$ durch Sublimation am Hochvakuum (10^{-3} Torr/25°C) entfernt. Der gelbe Rückstand, der bei -20°C aus Hexan umkristallisiert werden kann, besteht aus einem Gemisch von

$\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$ und $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{NCSiMe}_3$, das bei 76 - 77°C schmilzt. Durch fünftägiges Rühren des Gemisches in CH_2Cl_2 kann reines $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNSiMe}_3$ erhalten werden.
Ausbeute: 0,18g (0,65 mMol, 65%)

Methode 2: Man bestrahlt 0,61g (3 mMol) Tricarbonyl(η -cyclopentadienyl)mangan in ca. 500 ml THF bis zur Abspaltung von 55 - 60 ml CO und versetzt dann mit einem Überschuß an Cyanotrimethylsilan. Nach fünftägigem Rühren bei Raumtemperatur zieht man alle flüchtigen Bestandteile ab. Überschüssiges $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$ wird durch Sublimation (10^{-3} Torr/25°C) entfernt. Der gelbe Rückstand kann durch Umkristallisieren aus Hexan bzw. Pentan bei -20°C bzw. durch Sublimation (10^{-3} Torr/40°C) gereinigt werden.

Ausbeute: 0,25g (0,9 mMol, 30% bez. auf $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$)
Schmp.: 60 - 62°C

Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(isocyanotrimethylstannan)
mangan $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNSn}(\text{CH}_3)_3$

Die Synthese erfolgt analog zu Methode 2. Die Reaktionszeit beschränkt sich auf ca. 20 Stunden. Das Reaktionsprodukt wird durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Pentan gereinigt und kristallisiert im Kühlschrank als braungelbe Nadeln aus.
Ausbeute ca. 38% Schmp.: 86 - 88°C

Tabelle 32

Analysenwerte und Farben der Komplexe $M(CO)_5L$ und $Mn(Cp)(CO)_2L$
 ($L = Me_3SiNC, Me_3SnNC, Ph_3SiNC, Ph_3SnNC$; $M = Cr, Mo, W$)

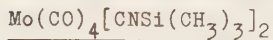
Verbindung	C _{ber.} gef.	H _{ber.} gef.	N _{ber.} gef.	MG	Farbe
$Cr(CO)_5CNSiMe_3$	37,11 37,10	3,11 3,09	4,81 5,03	291,26	weiß
$Mo(CO)_5CNSiMe_3$	32,25 32,39	2,71 2,68	4,18 4,19	335,20	weiß
$W(CO)_5CNSiMe_3$	25,55 25,63	2,14 2,18	3,31 3,24	423,11	weiß
$Cr(CO)_5CNSiPh_3$	60,37 60,45	3,17 3,17	2,93 2,95	477,47	orange- gelb
$W(CO)_5CNSiPh_3$	47,31 47,17	2,48 2,40	2,30 2,27	609,33	weiß
$Cr(CO)_5CNSnMe_3$	28,30 28,51	2,37 2,55	3,67 3,84	381,96	gelb- weiß
$Mo(CO)_5CNSnMe_3$	25,42 25,67	2,13 2,12	3,29 3,03	425,81	weiß
$W(CO)_5CNSnMe_3$	21,04 21,33	1,77 1,72	2,73 2,62	513,72	weiß
$Cr(CO)_5CNSnPh_3$	50,74 50,99	2,66 2,61	2,47 2,60	568,08	hell- gelb
$W(CO)_5CNSnPh_3$	41,19 41,36	2,16 1,96	2,00 2,12	699,93	hell- gelb
$Mn(Cp)(CO)_2CNSiMe_3$	48,00 47,72	5,13 5,03	5,09 4,84	275,26	hell- gelb
$Mn(Cp)(CO)_2CNSnMe_3$	36,11 35,59	3,86 4,00	3,83 3,81	365,87	braun- gelb

III.2.1.6. Tetracarbonyl-bis(isocyanotrimethylsilan)chrom



Man kocht ein Gemisch von 0,65g (2,5 mMol) Tetracarbonyl-2,2,1- η^4 -bicycloheptadien-chrom und 1g (10 mMol) Cyanotrimethylsilan in 20 ml Methylenchlorid 20 Stunden unter Rückfluß. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile abgezogen und der hellgelbe bis braungelbe Feststoff in möglichst wenig CH_2Cl_2 gelöst, auf -20°C gekühlt, in ein auf -60°C gekühltes Schlenkrohr filtriert und mit viel Pentan versetzt. Durch anschließendes Ausfrieren bei -78°C erhält man ein grauweißes Pulver, das unter Kühlung (-20°C) abfiltriert wird. Ausbeute: 0,11g (0,3 mMol, 12%) Schmp.: $>260^\circ\text{C}$ Zers.

Tetracarbonyl-bis(isocyanotrimethylsilan)molybdän



1,15g (3,8 mMol) Tetracarbonyl-2,2,1- η^4 -bicycloheptadien-molybdän und 1,6g (16 mMol) Cyanotrimethylsilan werden in 20 ml Methylenchlorid 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Isolierung des Produkts erfolgt in Analogie zu $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CNSiMe}_3)_2$. Ausbeute: 0,22g (0,5 mMol, 14%) Schmp.: allm. Zers.

Tetracarbonyl-bis(isocyanotrimethylstannan)chrom



Die Synthese erfolgt analog der von $\text{Cr(CO)}_4(\text{CNSiMe}_3)_2$

Ausbeute ca. 47% Schmp.: allm. Zers.

Tetracarbonyl-bis(isocyanotrimethylstannan)molybdän



Die Darstellung erfolgt in Analogie zu $\text{Mo(CO)}_4(\text{CNSiMe}_3)_2$

Ausbeute ca. 60% Schmp.: allm. Zers.

III.2.1.7. Tricarbonyl-tris(isocyanotrimethylsilan)chrom



Man löst 0,94g (9,5 mMol) Cyanotrimethylsilan in CH_2Cl_2 , kühlt auf -15 bis -20°C , gibt dann portionsweise 0,49g (1,9 mMol) Tris(acetonitril)(tricarbonyl)chrom zur Lösung und rührt so lange, bis die Lösung dunkler zu werden beginnt. Anschließend filtriert man das Gemisch bei -15°C in ein auf -60°C gekühltes Schlenkrohr und zieht das Lösungsmittel des Filtrats bei -5 bis -10°C ab. Der gelbe Rückstand wird bei Raumtemperatur im Hochvakuum kurz getrocknet.

Ausbeute ca. 30% Schmp.: allm. Zers.

Tricarbonyl-tris(isocyanotrimethylsilan)molybdän



Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgt analog zu der von $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CNSiMe}_3)_3$.

Ausbeute ca. 45% Schmp.: allm. Zers.

Tricarbonyl-tris(isocyanotrimethylstannan)chrom



Der Komplex wird wie $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CNSiMe}_3)_3$ dargestellt. Die Reinigung erfolgt durch Ausfällen des Produkts aus CH_2Cl_2 /Pentan bei -78°C .

Ausbeute ca, 35% Schmp.: allm. Zers.

Tricarbonyl-tris(isocyanotrimethylstannan)molybdän



0,83g (4,4 mMol) Me_3SnCN und 0,44g (1,4 mMol) $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ werden bei Raumtemperatur so lange in ca. 30 ml CH_2Cl_2 gerührt, bis sich alles $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ gelöst hat. Nun filtriert man rasch über Filtercellulose in ein auf -70°C gekühltes Schlenkrohr und zieht anschließend das Lösungsmittel bei -5°C ab. Durch Trocknung im Hochvakuum wird das entstandene Öl allmählich fest.

Ausbeute ca. 40% Schmp.: allm. Zers.

Chloro (trifluorisocyano-borato) bis (triphenylphosphan)
platin(II) $\text{Pt}(\text{Cl})(\text{CNBF}_3)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$

Zu einer Suspension von 0,84g (0,5 mMol)

$[\text{Pt}(\text{Cl})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2][\text{BF}_4]_2$ in 10 ml Chloroform gibt man eine Lösung von 0,1g (1 mMol) Cyanotrimethylsilan in 5 ml Chloroform und rührt bei Raumtemperatur. Die nach dem Zusammengeben rasch gebildete klare Lösung gießt man in Ether, aus dem allmählich ein weißer Niederschlag ausfällt, der abgenutscht und getrocknet wird.

Ausbeute: 0,34g (0,37 mMol, 75%) Schmp.: $>280^\circ\text{C}$

III.2.2. Metallkomplexe mit Dicyanodimethylsilan

μ -Diisocyanodimethylsilan-bis(pentacarbonyl)dichrom
 $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{NCSi}(\text{CH}_3)_2)\text{NCCr}(\text{CO})_5$

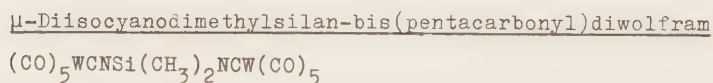
Methode 1: Man bestrahlt 1,1g (5 mMol) Chromhexacarbonyl

etwa vier Stunden in ca. 500 ml THF, versetzt anschließend mit 0,5g (5 mMol) Dicyanodimethylsilan und rührt das Reaktionsgemisch 18 Stunden bei Raumtemperatur, wobei die Farbe der Lösung von orangegelb nach hellgelb umschlägt. Nach Abzug des Lösungsmittels und Entfernung von überschüssigem Hexacarbonyl und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CN})_2$ durch Sublimation (10^{-3} Torr, 40°C) liegt das pulverige Reaktionsprodukt meist analysenrein vor.

Ausbeute: 0,93g (1,9 mMol, 38%) Schmp.: $>300^\circ\text{C}$

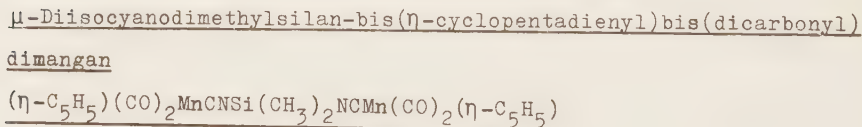
Methode 2: Man erhitzt ein Gemisch von 0,57g (5,1 mMol) Dicyanodimethylsilan und 1,07g (4,9 mMol) Chromhexacarbonyl in 100 ml Toluol 9 Tage im Einschlußrohr. Nach Abzug des Lösungsmittels und Entfernung von überschüssigem Hexacarbonyl und $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CN})_2$ kristallisiert man den Rückstand zweimal aus Benzol um.

Ausbeute: 0,22g (0,45 mMol, 9%)



Die Synthese erfolgt analog zu der von $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2(\text{CN})_2\text{SiMe}_2$ (Methode 1). Zur Reinigung wird der Komplex einige Stunden in Chloroform gerührt, abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute ca. 46% Schmp.: allm. Zers.



Man bestrahlt 0,78g (4 mMol) Tricarbonyl(η -cyclopentadienyl)mangan vier Stunden in ca. 500 ml THF, versetzt anschließend mit 0,21g (1,9 mMol) Dicyanodimethylsilan und rührt 18 Stunden bei Raumtemperatur, wobei sich die Farbe der Lösung von blutrot nach gelb ändert. Nach Abzug des Lösungsmittels bei 0°C entfernt man überschüssiges Ausgangsmaterial durch Sublimation (10^{-3} Torr/ 40°C). Der hellgelbe Rückstand wird in CH_2Cl_2 gelöst. Nach Filtration über Cellulose engt man stark ein,

wobei die Substanz als gelber, pulvriger Niederschlag anfällt.

Ausbeute: 0,56g (1,2 mMol, 63%) Schmp.: >240°C Zers.

Di-μ-di(iso)cyanodimethylsilan-bis(tetracarbonyl)dichrom
 $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{CNSi}(\text{CH}_3)_2\text{NC}]_2\text{Cr}(\text{CO})_4$

0,77g (3 mMol) Tetracarbonyl-2,2,1-η⁴-bicycloheptadien-chrom werden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und anschließend 0,40g (3,6 mMol) Dicyanodimethylsilan dazugegeben. Nach zweitägigem Rühren bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß fällt ein gelbes Pulver aus, das nicht mehr weiter gereinigt werden kann und sich beim Erhitzen allmählich zersetzt.

Ausbeute: 0,11g (0,2 mMol, 27%)

Di-μ-di(iso)cyanodimethylsilan-bis(tetracarbonyl)molybdän
 $(\text{CO})_4\text{Mo}[\text{CNSi}(\text{CH}_3)_2\text{NC}]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$

Man löst 0,95g (3,2 mMol) Tetracarbonyl-2,2,1-η⁴-bicycloheptadien-molybdän in 20 ml Methylenchlorid, gibt dann 0,46g (4,2 mMol) Dicyanodimethylsilan hinzu und rührt zwei Stunden bei Raumtemperatur, wobei allmählich ein hellgelbes Pulver ausfällt.

Ausbeute: 0,5g (0,8 mMol, 25%) Schmp.: allm. Zers.

Tabelle 33

Analysenwerte und Farben der Komplexe $M(CO)_4(CNEMe_3)_2$,
 $M(CO)_3(CNEMe_3)_3$, $\{[M(CO)_5]_2[(CN)_2SiMe_2]\}$,
 $\{[M(CO)_4]_2[(CN)_2SiMe_2]_2\}$, $(Ph_3P)_2Pt(Cl)CNBF_3 \cdot 1/2CHCl_3$ und
 $\{[Mn(Cp)(CO)_2]_2[(CN)_2SiMe_2]\}$
(M = Cr, Mo, W ; E = Si, Sn)

Verbindung	Cber. gef.	Hber. gef.	Nber. gef.	MG	Farbe
$Cr(CO)_4(CNSiMe_3)_2$	39,77 39,23	5,00 5,02	7,73 7,90	362,46	hell- gelb
$Mo(CO)_4(CNSiMe_3)_2$	35,47 35,72	4,46 4,53	6,89 6,87	406,40	hell- gelb
$Cr(CO)_4(CNSnMe_3)_2$	26,51 25,76	3,34 3,01	5,15 4,89	543,66	hell- gelb
$Mo(CO)_4(CNSnMe_3)_2$	24,53 24,92	3,09 3,25	4,77 4,90	587,61	weiß
$Cr(CO)_3(CNSiMe_3)_3$	41,55 41,23	6,28 5,93	9,69 9,47	433,65	gelb
$Mo(CO)_3(CNSiMe_3)_3$	37,72 37,87	5,70 5,78	8,80 8,56	477,60	hell- gelb
$Cr(CO)_3(CNSnMe_3)_3$	25,54 25,24	3,86 3,91	5,96 6,12	705,47	hell- gelb
$Mo(CO)_3(CNSnMe_3)_3$	24,04 24,38	3,63 3,69	5,61 5,56	749,41	gelb
$(Ph_3P)_2Pt(Cl)-$ $-CNBF_3 \cdot 1/2CHCl_3$	49,57 49,65	3,38 3,59	1,54 1,66	908,65	weiß
$[Cr(CO)_5]_2(CN)_2SiMe_2$	34,02 33,97	1,22 1,10	5,67 5,48	494,29	grau- weiß

Fortsetzung Tabelle 33

Verbindung	C ^{ber.} gef.	H ^{ber.} gef.	N ^{ber.} gef.	MG	Farbe
$[\text{W}(\text{CO})_5]_2(\text{CN})_2\text{SiMe}_2$	22,18 22,41	0,80 0,88	3,70 3,67	758,00	weiß
$[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_2]_2-$ $-(\text{CN})_2\text{SiMe}_2$	46,77 46,66	3,49 3,48	6,06 5,89	462,30	gelb
$[\text{Cr}(\text{CO})_4]_2-$ $-(\text{CN})_2\text{SiMe}_2]_2$	35,04 34,41	2,21 1,98	10,22 9,80	548,46	gelb
$[\text{Mo}(\text{CO})_4]_2-$ $-(\text{CN})_2\text{SiMe}_2]_2$	30,20 30,00	1,90 2,01	8,80 8,68	636,35	hell- gelb

III.2.3. Umsetzung von $M(CO)_5CNSi(CH_3)_3$ ($M = Cr, W$) mit Tetraphenylarsoniumchlorid, Aceton, Acetophenon, Methanol, Methylamin, 1,1'-Dimethyloxiran und Diphenylchlorphosphan

Tetraphenylarsonium-cyano-pentacarbonyl-chromat
 $[As(C_6H_5)_4][Cr(CN)(CO)_5]$

0,3g (1 mMol) Pentacarbonyl(isocyanotrimethylsilan)chrom und 0,44g (1 mMol) Tetraphenylarsoniumchlorid werden in 20 ml Methylenchlorid ca. 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Einengen der Lösung fällt das Reaktionsprodukt aus und kann aus $CHCl_3$ /Petrolether vorsichtig umkristallisiert werden.

Ausbeute: 1,77g (2,9 mMol, 98%) Schmp.: 117 - 120°C Zers.

Pentacarbonyl(isocyanotriphenylmethan)chrom
 $Cr(CO)_5CNC(C_6H_5)_3$

Eine Lösung von 0,3g (1 mMol) Pentacarbonyl(isocyanotrimethylsilan)chrom in Methylenchlorid wird auf -50°C gekühlt und unter Rühren mit einer Lösung von Triäthylchlorid in wenig CH_2Cl_2 versetzt. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur kommen, wobei das Reaktionsgemisch gelb wird. Nach 20stündigem Rühren zieht man das Lösungsmittel ab und erhält einen gelben Feststoff, der aus Petrolether umkristallisiert wird.

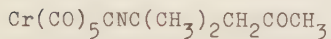
Ausbeute: 0,15g (0,3 mMol, 33%) Schmp.: 136 - 137°C

Pentacarbonyl(isocyanotriphenylmethan)wolfram



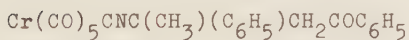
Die Synthese erfolgt in Analogie zu der von $\text{Cr(CO)}_5\text{CNCPh}_3$.

Ausbeute: 49% Schmp.: 135 - 137°C



0,93g (3,2 mMol) Pentacarbonyl(isocyanotrimethylsilan)chrom werden drei Tage bei Raumtemperatur in Aceton gerührt. Nach Abzug des Acetons nimmt man mit CH_2Cl_2 auf und chromatographiert an Kieselgel/ CH_2Cl_2 (3x10 cm). Nach Abzug des Lösungsmittels der ersten Zone nimmt man das verbleibende gelbe Öl mit wenig Pentan auf. Im Tiefkühlschrank kristallisiert die Substanz im Laufe mehrerer Wochen langsam aus.

Ausbeute: 0,11g (0,35 mMol, 18%) Schmp.: 39 - 40°C



0,87g (3 mMol) $\text{Cr(CO)}_5\text{CNSiMe}_3$ werden in 3 ml CH_2Cl_2 gelöst, mit 5ml Acetophenon versetzt und eine Stunde auf 70 - 80°C erwärmt. Nach Abzug der flüchtigen Bestandteile nimmt man mit CH_2Cl_2 auf und chromatographiert an Florisil/ CH_2Cl_2 (3x13 cm). Nach Abzug des Lösungsmittels der ersten Zone destilliert man aus dem gelben Öl überschüssiges Acetophenon ab (10^{-3} Torr/60-70°C). Das verbleibende Öl nimmt man mit 50 ml warmem Hexan auf, filtriert über Cellulose, engt auf 3 - 4 ml ein und läßt das Reaktionsprodukt im Kühlschrank

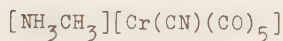
auskristallisieren. Es bilden sich in einer Ausbeute von 0,32g (0,73 mMol, 24%) weiße Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 84 - 85°C zeigen.

Pentacarbonyl(isoblausäure)chrom



0,2g (0,7 mMol) Pentacarbonyl(isocyanotrimethylsilan)chrom werden in Methanol 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abzug der flüchtigen Bestandteile verbleibt ein brauner Rückstand. Sublimation bei 10^{-3} Torr/40°C gibt 0,04g (0,18 mMol, 26%) gelbe Kristalle, die sich bei 100 - 102°C zersetzen.

Methylammonium-cyano-pentacarbonyl-chromat



Man löst 0,3g (1 mMol) Pentacarbonyl(isocyanotrimethylsilan)chrom in 10 ml Methylenchlorid, kondensiert bei -20°C Methylamin im Überschuß auf und läßt nach drei Stunden langsam auf Raumtemperatur kommen. Nach 18stündigem Rühren zieht man alle flüchtigen Bestandteile ab, nimmt den teils festen, teils öligen Rückstand in viel CH_2Cl_2 auf, filtriert über Filtercellulose, engt stark ein und versetzt vorsichtig mit Pentan bis zur beginnenden Trübung. Im Kühlschrank bildet sich ein gelbes Pulver.

Ausbeute: 0,16g (0,6 mMol, 60%) Schmp.: 112 - 113°C Zers.

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$

1,2g (4 mMol) Pentacarbonyl(isocyanotrimethylsilan)chrom werden in 25 ml Toluol gelöst und mit 0,9 ml (10 mMol) 1,1'-Dimethyloxiran versetzt. Nach zweitägigem Rühren bei Raumtemperatur werden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Man nimmt den öligen Rückstand mit Hexan auf und chromatographiert an Florisil/Hexan (1x3 cm). Nach Abzug des Lösungsmittels erhält man $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ als gelbes Öl, das durch Destillation im Hochvakuum (10^{-3} Torr/60-70°C) weiter gereinigt wird.

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$ erhält man durch Eluieren der Säule mit CH_2Cl_2 ebenfalls als gelbes Öl.

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$: Ausbeute ca. 41%

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$: Ausbeute ca. 17%

$\text{W}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{W}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$

Man rührt 1,3g (3,1 mMol) Pentacarbonyl(isocyanotrimethylsilan)wolfram und 1,1'-Dimethyloxiran drei Tage bei Raumtemperatur in 25 ml Toluol. Nach Abzug der flüchtigen Bestandteile nimmt man das verbleibende Öl mit Hexan auf und chromatographiert an Florisil/Hexan (2x5 cm). Nach Abzug des Hexans erhält man $\text{W}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ jedoch nur vermengt mit $\text{W}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Das Eluieren der Säule mit CH_2Cl_2 ergibt eine hellgelbe Lösung von $\text{W}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$, aus der nach starkem Ein-

engen und Versetzen mit Hexan im Kühlschrank weiße Nadeln ausfallen.

Ausbeute an $\text{W}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$: 0,4g (0,8 mMol, 27%)

Schmp.: 95 - 97°C

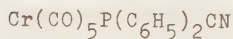
Pentacarbonyl(isocyanodiphenylphosphan)chrom



Eine auf -50°C gekühlte Lösung von 2g (6,9 mMol) Pentacarbonyl(isocyanotrimethylsilan)chrom in 80 ml THF versetzt man mit 1,54g (7 mMol) Diphenylchlorphosphan und läßt auf Raumtemperatur kommen. Nach etwa 30 Minuten zieht man ab und nimmt den leicht gelblichen Rückstand in wenig Petrolether auf. Im Kühlschrank wachsen weiße Kristalle.

Ausbeute: 1,61g (4 mMol, 58%) Schmp.: 70 - 72°C

Pentacarbonyl(cyanodiphenylphosphan)chrom



Methode 1: 2,2g (10 mMol) Chromhexacarbonyl werden in ca.

500 ml THF vier Stunden bestrahlt. Anschließend versetzt man mit 2g (9,5 mMol) Cyanodiphenylphosphan und rührt zwei Stunden bei Raumtemperatur. Nach Abzug der flüchtigen Bestandteile und Entfernung von überschüssigem Hexacarbonyl durch Sublimation (10^{-3} Torr/25°C) kann der verbleibende ölige Rückstand aus wenig Pentan umkristallisiert werden. Im Kühlschrank bilden sich langsam gelbe, rautenförmige

Kristalle.

Ausbeute: 1,1g (2,8 mMol, 30%) Schmp.: 56 - 58°C

Methode 2: Ein Gemisch von 1,16g (2,8 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ und 2 ml (15 mMol) Cyanotrimethylsilan wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abzug von überschüssigem Me_3SiCN nimmt man das zurückbleibende Öl in 200 ml heißem Petrolether auf, filtriert heiß und engt auf 20 ml ein. Im Tiefkühlschrank bilden sich langsam hellgelbe Kriställchen. Ausbeute: 0,52g (1,3 mMol, 47%)

Versuch zur Darstellung von $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCCr}(\text{CO})_5$

Chromhexacarbonyl wird in 500 ml THF etwa vier Stunden bestrahlt. Anschließend gibt man zu der orangen Lösung $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NC}$ und rührt 24 Stunden bei Raumtemperatur, wobei sich die Lösung allmählich gelb färbt. Nach Abzug des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand mit wenig CH_2Cl_2 auf und gibt diese Lösung auf eine Säule mit Kieselgel/ CH_2Cl_2 . Man eluiert nacheinander mit CH_2Cl_2 und THF, erhält jedoch jeweils nicht identifizierbare ölige Fraktionen.

Tabelle 34

Analysenwerte und Farben der aus Pentacarbonyl(isocyano-
trimethylsilan)chrom(0)dargestellten Verbindungen

Verbindung	Ober. gef.	Hber. gef.	Nber. gef.	MG	Farbe
$[\text{AsPh}_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]$	59,91 57,62	3,35 3,69	2,33 2,18	601,42	gelb
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCPh}_3$	65,08 65,97	3,27 3,57	3,04 3,21	461,40	gelb
$\text{W}(\text{CO})_5\text{CNCPh}_3$	50,62 51,90	2,55 2,79	2,36 2,25	593,25	hell- gelb
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{-COCH}_3$	45,44 45,42	3,50 3,67	4,42 4,34	317,22	hell- gelb
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{CH}_3)(\text{Ph})\text{-CH}_2\text{COPh}$	59,87 60,16	3,43 3,45	3,17 2,99	441,36	weiß
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNH}$	32,89 32,56	0,46 0,45	6,39 6,30	219,07	hell- gelb
$[\text{NH}_3\text{CH}_3][\text{CrCN}(\text{CO}_5)]$	33,22 33,63	2,39 2,44	11,07 11,23	253,07	gelb
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{OSiMe}_3$	42,97 42,84	4,72 5,55	3,85 3,95	363,36	gelb
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{OH}$	41,25 41,51	3,12 3,17	4,81 4,77	291,18	gelb
$\text{W}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{OH}$	28,39 28,78	2,14 2,10	3,31 3,19	423,04	weiß
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PPh}_2\text{CN}$	53,61 53,50	2,50 2,50	3,47 3,45	403,26	gelb
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PPh}_2\text{NC}$	53,61 53,28	2,50 2,45	3,47 3,31	403,26	weiß

III.2.4. Komplexverbindungen mit den Liganden $[\text{CNO}]^-$.

$[\text{BH}_3\text{CN}]^-$ und $[\text{BH}_3\text{NC}]^-$ an Metallen der VI. und VII.
Nebengruppe

Tetraethylammonium-pentacarbonyl-fulminato-wolframat

$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{W}(\text{CNO})(\text{CO})_5]$

Man schüttelt ein Gemisch von 1g (6,66 mmol) Silberfulminat und 3,2g (6 mmol) $[\text{NEt}_4][\text{WBr}(\text{CO})_5]$ vier Stunden bei Raumtemperatur in 80 ml absolutem Methanol. Anschließend filtriert man AgBr ab, engt zu 2/3 ein, filtriert nochmals über Filtercellulose und versetzt das Filtrat vorsichtig mit der doppelten Menge Wasser. Der Fulminatokomplex fällt als hellgelber Niederschlag in einer Ausbeute von 2,5g (5 mmol, 84%) aus. Scmp.: 105 - 106°C Zers.

Versuche zur Darstellung eines ungeladenen Pentacarbonyl
(fulminato)wolfram-Komplexes

$\text{W}(\text{CO})_5\text{CNOSi}(\text{CH}_3)_3$

$[\text{NEt}_4][\text{W}(\text{CNO})(\text{CO})_5]$ wird in Methanol mit der äquivalenten Menge Me_3SiCl behandelt. Nach einigen Stunden zieht man das Lösungsmittel ab und erhält eine schmierige, gelbgrüne Substanz, deren Analysenwerte und IR-Spektren auf ein Cyano-salz hinweisen.

Ebenso erfolglos verliefen Umsetzungen von $[\text{NEt}_4][\text{W}(\text{CNO})(\text{CO})_5]$ mit $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ in Benzol.

$W(CO)_5CNOH$

$[NEt_4][W(CNO)(CO)_5]$ wird in Methanol gelöst und mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach 12 Stunden fällt man mit Wasser. Spektroskopische Daten des grüngelben Pulvers deuten auf ein Cyanosalz hin.

$W(CO)_5CNOCH_3$

Eine Suspension von $[NEt_4][W(CNO)(CO)_5]$ in Petrolether wird bei $-70^\circ C$ mit $CF_3SO_3CH_3$ versetzt. Es bildet sich sofort ein gelber, schmieriger Niederschlag, der beim Auftauen auf Raumtemperatur allmählich zu einer schwarzen, teerartigen Masse wird. Eine Identifikation des Produkts war nicht möglich.

Tetraethylammonium-pentacarbonyl-cyanotrihydroborato-chromat
 $[NEt_4][Cr(NCBH_3)(CO)_5]$

2,2g (10 mmol) Chromhexacarbonyl werden vier Stunden in argon-gesättigtem THF (500 ml) bestrahlt und anschließend mit 0,63g (10 mmol) Natrium-cyanotrihydroborat versetzt. Nach 20stündigem Rühren zieht man das Lösungsmittel ab und entfernt überschüssiges Hexacarbonyl durch Sublimation (10^{-3} Torr/ $25^\circ C$). Nun löst man den roten Rückstand in ca. 50 ml Ethanol und fügt 2,5g (12 mmol) $[NEt_4]Br$ gelöst in 50 ml H_2O hinzu. Durch Zugabe von viel Wasser fällt $[NEt_4][Cr(NCBH_3)(CO)_5]$ als gelbes Pulver aus, das aus Ethanol umkristallisiert wird.

Ausbeute: 1,4g (3,9 mMol, 39% bez. auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$)

Schmp.: 64 - 66°C

Tetraethylammonium-pentacarbonyl-cyanotrihydroborato-wolframat
 $[\text{NEt}_4][\text{W}(\text{NCBH}_3)(\text{CO})_5]$

Die Synthese gelingt in Analogie zu der von $[\text{NEt}_4][\text{Cr}(\text{NCBH}_3)-(\text{CO})_5]$.

Ausbeute ca. 74% bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$ Schmp.: 68 - 70°C

Tetraethylammonium-pentacarbonyl-isocyanotrihydroborato-chromat
 $[\text{NEt}_4][\text{Cr}(\text{CNBH}_3)(\text{CO})_5]$

Methode 1: 0,84g (2,9 mMol) Pentacarbonyl(isocyanotrimethylsilan)chrom werden in 20 ml THF gelöst und mit 0,11g (2,9 mMol) Natrium-tetrahydroborat versetzt, wobei Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach 90minütigem Rühren bei Raumtemperatur filtriert man über Cellulose und zieht dann das Lösungsmittel ab. Der orangerote Rückstand wird in 10 ml Ethanol gelöst und mit einer wässrigen Lösung von $[\text{NEt}_4]\text{Br}$ versetzt. Bei weiterer Zugabe von Wasser bildet sich ein gelber Niederschlag. Umkristallisieren aus Ethanol gibt weiße Nadel, die bei 78 - 79°C schmelzen.

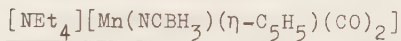
Ausbeute: 0,36g (1,05 mMol, 37%)

Methode 2: Zu einer Lösung von 2g (5,7 mMol) $[\text{NEt}_4][\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ in 20 ml THF gibt man bei Raumtemperatur 10 ml einer 1 molaren Lösung von BH_3 in THF und rührt 8 Stunden. Nach

Abzug der flüchtigen Bestandteile kristallisiert man den Rückstand aus Ethanol um.

Ausbeute: 1,62g (4,5 mMol, 79%)

Tetraethylammonium-dicarbonyl- η -cyclopentadienyl-cyanotrihydroborato-manganat



1g (5 mMol) Tricarbonyl(η -cyclopentadienyl)mangan wird in 500 ml THF drei Stunden bestrahlt. Nach Zugabe von 0,32g (5 mMol) Natrium-cyanotrihydroborat rührt man 20 Stunden bei Raumtemperatur, wobei die Lösung allmählich gelbbraun wird. Nach Abzug des Lösungsmittels und Entfernung von überschüssigem $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$ durch Sublimation (10^{-3} Torr/ 30°C) nimmt man mit 50 ml Ethanol auf, filtriert über Filtercellulose und versetzt mit einer wässrigen Lösung von $[\text{NEt}_4]\text{Br}$. Nach weiterer Zugabe von Wasser fällt ein gelber Niederschlag aus. Umkristallisieren aus Ethanol ergibt orangegelbe Nadeln.

Ausbeute: 0,55g (1,6 mMol, 32% bez. auf $\text{MnCp}(\text{CO})_3$)

Schmp.: $79 - 80^\circ\text{C}$

Tabelle 35

Analysenwerte und Farben der Metallkomplexe mit $[\text{CNO}]^-$, $[\text{BH}_3\text{CN}]^-$ und $[\text{BH}_3\text{NC}]^-$ als Ligand

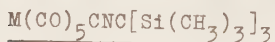
Verbindung	Cber. gef.	Hber. gef.	Nber. gef.	MG	Farbe
$[\text{Net}_4][\text{W}(\text{CNO})(\text{CO})_5]$	33,89 33,83	4,06 4,03	5,65 5,50	496,18	hell- gelb
$[\text{Net}_4][\text{Cr}(\text{NCBH}_3)-(\text{CO})_5]$	46,43 46,56	6,40 6,38	7,74 7,70	362,16	gelb
$[\text{Net}_4][\text{Cr}(\text{CNBH}_3)-(\text{CO})_5]$	46,43 46,66	6,40 6,53	7,74 7,73	362,16	weiß
$[\text{Net}_4][\text{W}(\text{NCBH}_3)-(\text{CO})_5]$	34,04 34,24	4,69 4,78	5,67 5,69	494,01	gelb
$[\text{Net}_4][\text{Mn}(\text{NCBH}_3)-(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$	55,52 55,65	8,15 8,35	8,09 8,08	346,16	orange- gelb

Versuch zur Darstellung von Tetraethylammonium-dicarbonyl- η -cyclopentadienyl-isocyanotrihydroborato-manganat

Äquimolare Mengen von $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{Na}[\text{BH}_4]$ werden in THF vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abzug des Lösungsmittels nimmt man mit Ethanol auf und gibt die berechnete Menge $[\text{Net}_4]\text{Br}$ hinzu. Durch Ausfällen mit Wasser erhält man ein gelbes Pulver, das sich beim Umkristallisieren allmählich zersetzt.

III.2.5. Metallkomplexe mit Tris(trimethylsilyl)methylisocyanid als Ligand

2.5.1. (Pentacarbonyl)tris(trimethylsilyl)methylisocyanid-chrom, -molybdän und -wolfram



Man bestrahlt das entsprechende Hexacarbonyl etwa vier Stunden in 500 ml argongesättigtem THF und gibt dann zur Reaktionslösung jeweils die äquimolare Menge Tris(trimethylsilyl)methylisocyanid. Nach 4 bis 5stündigem Rühren bei Raumtemperatur zieht man das Lösungsmittel ab. Überschüssiges Hexacarbonyl bzw. $CNC(SiMe_3)_3$ entfernt man durch Sublimation im Hochvakuum (10^{-3} Torr/60°C). Der weiße bis leicht gelbliche Rückstand wird aus wenig Hexan umkristallisiert.

$Cr(CO)_5CNC(SiMe_3)_3$ Ausbeute ca. 35% Schmp.: 111 - 112°C

$Mo(CO)_5CNC(SiMe_3)_3$ Ausbeute ca. 41% Schmp.: 116,5 - 117,5°C

$W(CO)_5CNC(SiMe_3)_3$ Ausbeute ca. 53% Schmp.: 126 - 127°C

Die Ausbeuten sind jeweils auf $M(CO)_6$ bezogen.

III.2.5.2. (Tetracarbonyl)di[tris(trimethylsilyl)methylisocyanid]chrom

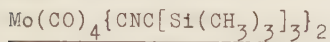


0,26g (1 mMol) Tetracarbonyl-2,2,1- η^4 -bicycloheptadien-chrom in 10 ml Hexan werden bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 0,55g (2 mMol) $CNC(SiMe_3)_3$ in 20 ml Hexan gegeben. Nach zweitägigem Rühren filtriert man die hellgelbe, etwas trübe Lösung über Filtercellulose und engt zu 2/3 ein.

Im Tiefkühlschrank bilden sich blaßgelbe Kristalle.

Ausbeute: 0,4g (0,6 mMol, 60%) Schmp.: 184 - 185,5°C

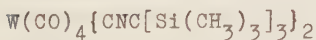
(Tetracarbonyl)di[tris(trimethylsilyl)methylisocyanid]molybdän



Man löst 0,6g (2,3 mMol) $\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3$ in 5 ml Methylenchlorid und versetzt mit einer Lösung von 0,3g (1 mMol) Tetracarbonyl-2,2,1- η^4 -bicycloheptadien-molybdän in 5 ml Methylenchlorid. Nach eintägigem Rühren zieht man das Lösungsmittel ab, nimmt den braunen Rückstand in ca. 5 ml Pentan auf und läßt die Substanz bei -25°C auskristallisieren.

Ausbeute: 0,47g (0,65 mMol, 65%) Schmp.: 174,5 - 176,5°C

(Tetracarbonyl)di[tris(trimethylsilyl)methylisocyanid]wolfram



Man gibt zu einer Suspension von 0,5g (1,3 mMol) Bis(acetonitril)(tetracarbonyl)wolfram in 5 ml Methylenchlorid eine Lösung von 0,7g (2,7 mMol) $\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3$ in 10 ml Methylenchlorid und rührt ca. zwei Stunden bei Raumtemperatur, wobei sich $\text{W(CO)}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$ allmählich auflöst. Nach Filtration der grünlichen Lösung zieht man ab und löst den grünen, öligen Rückstand in möglichst wenig Methylenchlorid. Nun gibt man bis zur Trübung Pentan dazu und kühlt auf -25°C.

Es bilden sich blaßgelbe Kristalle, die bei 182 - 184°C schmelzen.

Ausbeute: 0,5g (0,6 mMol, 47%)

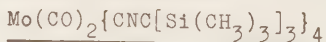
III.2.5.3. (Tricarbonyl)tri[tris(trimethylsilyl)methylisocyanid]chrom, -molybdän und -wolfram



Zu einer Lösung von drei Äquivalenten $CNC(SiMe_3)_3$ in CH_2Cl_2 gibt man ein Äquivalent des entsprechenden Tris (acetonitril)(tricarbonyl)chrom-, -molybdän- bzw. -wolfram-Komplexes. Nach drei bis fünfstündigem Rühren bei Raumtemperatur filtriert man über Cellulose und zieht anschließend das Methylenchlorid ab. Der Rückstand wird mehrmals aus CH_2Cl_2 /Ether bzw. CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert.

$Cr(CO)_3[CNC(SiMe_3)_3]_3$	Ausbeute: 67%	Schmp.: Zers. ab 230°C
$Mo(CO)_3[CNC(SiMe_3)_3]_3$	Ausbeute: 66%	Schmp.: 246 - 248°C
$W(CO)_3[CNC(SiMe_3)_3]_3$	Ausbeute: 30%	Schmp.: 282 - 284°C

III.2.5.4. (Dicarbonyl)tetra[tris(trimethylsilyl)methylisocyanid]molybdän



0,33g (1,06 mMol) Dicarbonyl-bis(η^4 -cyclohexadien-1,3)molybdän und 2g (7,7 mMol) $CNC(SiMe_3)_3$ werden zwei Stunden bei 90°C gerührt. Anschließend zieht man das Lösungsmittel ab und chromatographiert an Florisil (1x5 cm) mit einer Mischung von CH_2Cl_2 /THF (8:2). Aus der gelben Lösung

zieht man wiederum ab und entfernt überschüssiges $\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3$ durch Sublimation (10^{-3} Torr/ 60°C). Durch mehrmaliges Umkristallisieren des Rückstands aus Hexan bei -78°C bildet sich ein gelber Niederschlag.

Ausbeute: 0,1g (0,08 mMol, 8%) Schmp.: $160 - 163^\circ\text{C}$ Zers.

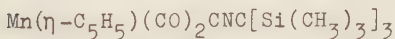
(Dicarbonyl)tetra[tris(trimethylsilyl)methylisocyanid]
wolfram



Man rührt ein Gemisch von 0,35g (0,88 mMol) Dicarbonyl-bis(η^4 -cyclohexadien-1,3)wolfram und 1,8g (7 mMol) $\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3$ fünf Stunden bei 80°C in Toluol. Nach Abzug des Lösungsmittels nimmt man mit wenig CH_2Cl_2 auf und chromatographiert an Kieselgel/ CH_2Cl_2 (3x15 cm). Die braungelbe Lösung der 1. Zone engt man stark ein, versetzt mit dem doppelten Volumen Hexan und filtriert gegebenenfalls über Cellulose. Nun engt man nochmals stark ein und kühlt auf -25°C , wobei sich allmählich ein gelber Niederschlag bildet.

Ausbeute: 0,11g (0,09 mMol, 10%) Schmp.: $174 - 176^\circ\text{C}$ Zers.

Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)tris(trimethylsilyl)methyl-
isocyanid-mangan

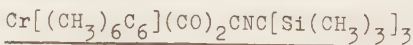


0,5g (1,75 mMol) Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(η^2 -cyclo-octen)mangan und 0,5g (1,94 mMol) $\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3$ werden in 20 ml Hexan gelöst und 24 Stunden Rückfluß gekocht. Nach Abzug der

flüchtigen Bestandteile nimmt man den öligen Rückstand in Chloroform auf und chromatographiert an Kieselgel/ CHCl_3 (3x20 cm). Aus der Lösung der 1. Zone zieht man das Chloroform ab und nimmt das verbleibende gelbe Öl mit 5 ml Petrol-ether auf. Nach mehrwöchigem Liegen im Tiefkühlschrank bilden sich gelbe, blättchenförmige Kristalle.

Ausbeute: 0,11g (0,25 mMol, 15%) Schmp.: 54 - 55°C

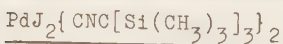
Dicarbonyl(hexamethylbenzol)tris(trimethylsilyl)methylisocyanid-chrom



Man gibt zu 0,5g (1,48 mMol) Dicarbonyl(hexamethylbenzol) (η^2 -cyclopenten)chrom in 50 ml Benzol 0,4g (1,55 mMol) $\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3$ und erhitzt das Gemisch drei Stunden auf 70 - 80°C, wobei die Farbe von rot nach gelb umschlägt. Nun wird das Benzol so weit abgezogen, daß sich gerade kein Niederschlag bildet und die Lösung mit Hexan bis zur beginnenden Trübung versetzt. Bei -25°C bilden sich gelbe Nadeln, die nochmals aus Benzol/Hexan umkristallisiert werden.

Ausbeute: 0,5g (0,95 mMol, 64%) Schmp.: 199 - 200°C Zers.

Diido-di[tris(trimethylsilyl)methylisocyanid]palladium

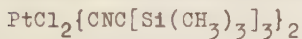


Zu einer Lösung von 1g (3,8 mMol) Tris(trimethylsilyl)methylisocyanid in 30 ml Chloroform werden portionsweise 0,7g (1,9 mMol) Palladium(II)iodid gegeben. Man rührt so lange bei

Raumtemperatur, bis sich alles PdJ_2 gelöst hat, engt die orangegelbe Lösung auf 10 ml ein, filtriert und versetzt mit der doppelten Menge Ether. Der Palladiumkomplex fällt als orangegelbe Nadelchen aus.

Ausbeute: 1,57g (1,8 mMol, 95%) Schmp.: $>290^\circ\text{C}$

Dichloro-di[tris(trimethylsilyl)methylisocyanid]platin



Man rührt ein Gemisch von 0,5g (1,9 mMol) Platin(II)chlorid und 1g (3,8 mMol) $\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3$ 24 Stunden bei Raumtemperatur in 70 ml Chloroform. Die dunkelgelbe Lösung wird über Filtercellulose filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Den öligen Rückstand nimmt man mit viel heißem Hexan auf und erhält ein fleischfarbenes Pulver. Durch mehrmaliges Umfällen aus Aceton/Wasser bilden sich 0,1g (0,13 mMol, 7%) eines schmutzigweißen Pulvers, das sich bei $160 - 163^\circ\text{C}$ zersetzt.

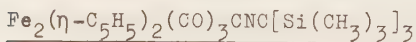
Chloro-bis(triphenylphosphan)[tris(trimethylsilyl)methylisocyanid]platin(II)-tetrafluoroborat



Zu einer Suspension von 1,68g (1 mMol) $[\text{Pt}(\text{Cl})\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}\}_2][\text{BF}_4]_2$ in 10 ml Methylenchlorid tropft man unter starkem Rühren eine Lösung von 0,52g (2 mMol) $\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3$ in 10 ml Methylenchlorid und rührt bei Raumtemperatur. Die nach dem Zusammengeben allmählich gebildete fast klare, farblose Lösung filtriert man und engt zur Hälfte ein. Nach vorsichtiger Zugabe von Ether

bis zur beginnenden Trübung fällt im Kühlschrank ein weißes Pulver aus, das nochmals aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert wird.
Ausbeute: 1,50g (1,36 mMol, 68%) Schmp.: 159 - 160°C Zers.

Di(η -cyclopentadienyl)(tricarbonyl)tris(trimethylsilyl)methylisocyanid-eisen



1,4g (4 mMol) $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$ und 1,42g (5,5 mMol) $\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3$ werden 24 Stunden in 40 ml Benzol Rückfluß gekocht. Nach Abzug des Benzols nimmt man den Rückstand mit 10 ml Methylenchlorid auf und bringt diese Lösung auf eine Säule mit Kieselgel (3x20 cm). Zuerst eluiert man mit Methylenchlorid und anschließend mit einer Mischung von CH_2Cl_2 /THF 100:5. Die aus der CH_2Cl_2 /THF-Mischung gewonnene dunkle Substanz chromatographiert man ein zweitesmal an Kieselgel (3x20 cm) mit einer Mischung von CH_2Cl_2 /THF 100:5. Nun wird das Lösungsmittel der 1.Zone abgezogen und der Rückstand in wenig Methylenchlorid/Heptan gelöst. Nach vorsichtigem Abziehen des Methylenchlorids stellt man die Lösung mehrere Tage in den Kühlschrank. Der gesuchte Komplex kristallisiert in rotvioioletten Nadeln aus.

Ausbeute: 0,8g (1,37 mMol, 34%) Schmp.: 160 - 163°C

III.2.5.9. Pentakis[tris(trimethylsilyl)methylisocyanid]kobalt(+I)-tetracarbonylkobalt(-I)
 $[\text{Co}\{\text{CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_3]_5[\text{Co}(\text{CO})_4]$

Ein Gemisch von 0,41g (1,45 mMol) Dikobaltoctacarbonyl und 1,9g (7,25 mMol) $\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3$ wird rasch mit 50 ml Pentan versetzt. Unter lebhafter Gasentwicklung bildet sich schnell ein gelber Niederschlag. Nach sechsstündigem Rühren filtriert man ab und kristallisiert den gelben Rückstand aus Methylenchlorid/Hexan um.

Ausbeute: 0,63g (0,4 mMol, 29%) Schmp.: Zers.ab 120°C
 Leitfähigkeit in Aceton: 54,17 $[\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}]$

Pentakis[tris(trimethylsilyl)methylisocyanid]kobalt(I)-hexafluorophosphat
 $[\text{Co}\{\text{CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_3]_5[\text{PF}_6]$

Man gibt zu einer Lösung von 0,25g (1 mMol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 10 ml Ethanol eine Lösung von 2,5g (10 mMol) $\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3$ in EtOH. In dieses Reaktionsgemisch tropft man nun langsam eine Lösung von 0,3 ml Hydrazinhydrat (60% Hydrazin) in 5 ml Ethanol. Der auftretende Niederschlag wird nach weiterer Zugabe von 100 ml Ethanol durch Filtration abgetrennt. Zum Filtrat fügt man dann eine Lösung von 0,2g (1,2 mMol) Ammoniumhexafluorophosphat in 10 ml Ethanol und rührt kurz bei Raumtemperatur. Nach Abzug aller flüchtigen Bestandteile bei 15°C rührt man den gelbgrünen Rückstand zur Entfernung von überschüssigem

Isocyanid kurz in 50 ml Hexan, filtriert dann und wäscht den Rückstand mit 20 ml Wasser. Nach dem Trocknen verbleibt ein gelbgrünes Pulver.

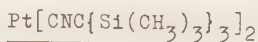
Ausbeute: 0,13g (0,04 mMol, 9%) Schmp.: allm. Zers.

Leitfähigkeit in Aceton: 47,89 [$\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$]

Versuch zur Darstellung von $\text{Co}_2[\text{CNC}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_3]_8$

$[\text{Co}\{\text{CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3\}_5][\text{PF}_6]$ wird in THF gelöst und vier Stunden mit K/Hg geschüttelt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches führt nur zu Zersetzungsprodukten.

.III.2.5.10. Di[tris(trimethylsilyl)methylisocyanid]platin



Zu einer Lösung von 0,3g (1,1 mMol) $\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3$ in 7 ml Petrolether gibt man portionsweise 0,2g (0,5 mMol) Bis(η^4 -cyclooctadien-1,5)platin. Nach mehrstündigem Stehen der roten Lösung im Kühlschrank bildet sich ein gelbes Pulver von $\text{Pt}[\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3]_2$.

Ausbeute: 0,19g (0,27 mMol, 54%) Schmp.: 146 - 149°C Zers.

Versuch zur Darstellung von $\text{Ni}[\text{CNC}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_3]_4$

Zu einer Lösung von 0,57g (2,18 mMol) $\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3$ in 7 ml Hexan werden portionsweise 0,3g (1,09 mMol) Bis(η^4 -cyclooctadien-1,5)nickel gegeben und kurz bei Raumtemperatur gerührt. Nun engt man zur Hälfte ein und kühlt auf -78°C. Es

Tabelle 36

Analysenwerte und Farben der Metallkomplexe mit Tris(tri-methylsilyl)methylisocyanid als Ligand (L)

Verbindung	C _{ber.} gef.	H _{ber.} gef.	N _{ber.} gef.	MG	Farbe
Cr(CO) ₅ L	42,74 42,92	6,05 5,89	3,12 3,35	449,65	weiß
Mo(CO) ₅ L	38,93 38,87	5,51 5,58	2,84 2,66	493,59	weiß
W(CO) ₅ L	33,05 33,25	4,68 4,61	2,41 2,59	581,51	weiß
Cr(CO) ₄ L ₂	45,98 45,85	8,01 8,08	4,12 4,07	679,24	blaß- gelb
Mo(CO) ₄ L ₂	43,18 43,77	7,52 7,68	3,87 3,98	723,19	hell- gelb
W(CO) ₄ L ₂	38,50 38,94	6,71 6,93	3,45 3,43	811,10	blaß- gelb
Cr(CO) ₃ L ₃	47,58 47,39	8,98 9,05	4,62 4,64	908,84	weiß
Mo(CO) ₃ L ₃	45,38 45,09	8,57 8,60	4,41 4,36	952,77	weiß
W(CO) ₃ L ₃	41,55 41,37	7,85 8,03	4,04 4,11	1040,69	hell- gelb
Mo(CO) ₂ L ₄	46,73 47,02	9,20 9,31	4,73 4,42	1182,39	gelb
W(CO) ₂ L ₄	43,50 41,73	8,57 8,35	4,41 4,46	1270,28	gelb
Mn(η-C ₅ H ₅)(CO) ₂ L	49,85 49,75	7,44 7,59	3,23 3,07	433,66	gelb

Fortsetzung Tabelle 36

Verbindung	C _{ber.} gef.	H _{ber.} gef.	N _{ber.} gef.	MG	Farbe
Cr[(CH ₃) ₆ C ₆](CO) ₂ L	56,88 57,28	8,59 8,56	2,65 2,45	527,90	gelb
PdJ ₂ L ₂	30,19 30,18	6,22 6,30	3,20 3,23	875,41	orange- gelb
PtCl ₂ L ₂	33,83 33,02	6,97 7,46	3,59 3,39	781,20	weiß
[Pt(PPh ₃) ₂ (Cl)L] [BF ₄]	51,34 51,31	5,23 5,20	1,27 1,16	1099,54	weiß
Fe ₂ (η-C ₅ H ₅) ₂ (CO) ₃ L	49,40 49,94	6,39 6,28	2,40 2,41	583,51	rot- violett
[CoL ₅][Co(CO) ₄]	46,68 46,02	8,96 8,57	4,61 4,67	1518,04	gelb
[CoL ₅][PF ₆]	44,28 42,30	9,12 8,92	4,70 4,90	1491,91	grün- gelb
PtL ₂	37,20 36,78	7,66 7,63	3,94 3,63	710,30 (738)*	gelb

* Molekulargewicht wurde osmometrisch bestimmt

bilden sich hellgelbe Kristalle, die bei -30°C abfiltriert werden, deren elementaranalytische Daten jedoch nicht befriedigen können.

III.2.6. Oxidative Additionen an " $\text{M}[\text{CNC}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_2$ "
(M = Pt, Ni)

2.6.1. Cis- und trans-Iodo-methyl- di[tris(trimethyl-
silyl)methylisocyanid]platin
 $\text{Pt}(\text{J})(\text{CH}_3)[\text{CNC}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_2]$

Man löst 0,27g (1,1 mmol) $\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3$ in 10 ml Pentan und fügt portionsweise 0,2g (0,48 mmol) $\text{Bis}(\eta^4\text{-cyclo-octadien-1,5})\text{platin}$ hinzu. Zu der roten Reaktionslösung tropft man anschließend 0,03 ml (0,5 mmol) Methyljodid, wobei rasch ein hellgelber Niederschlag entsteht. Man rührt noch eine Stunde und filtriert ab. Der Niederschlag wird mit Ether versetzt, wobei sich die gelbe Phase löst und eine weiße Substanz zurückbleibt, die sich als $\text{trans-Pt}(\text{J})(\text{CH}_3)-[\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ erweist. Sie wird aus Methylenchlorid/Pentan umkristallisiert.

$\text{cis-Pt}(\text{J})(\text{CH}_3)[\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ wird aus der gelben Etherlösung durch Zugabe von Hexan ausgefällt und aus Ether/Hexan umkristallisiert.

$\text{trans-Pt}(\text{J})(\text{CH}_3)[\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ Ausbeute: 0,1g (0,12 mmol, 25%)
 Schmp.: $237 - 238^{\circ}\text{C}$ Zers.

$\text{cis-Pt}(\text{J})(\text{CH}_3)[\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ Ausbeute: 0,08g (0,09 mmol, 20%)
 Schmp.: $196 - 199^{\circ}\text{C}$

trans-Iodo-methyl-di[tris(trimethylsilyl)methylisocyanid]

nickel

trans-Ni(I)(CH₃)[CNC{Si(CH₃)₃}₃]₂

Die Synthese erfolgt in Analogie zu der von cis/transPt(I)(CH₃)-[CNC(SiMe₃)₃]₂. Bei der Aufarbeitung entstand nur das trans-Produkt.

Ausbeute ca. 39% Schmp.: Zers. ab etwa 150°C

III.2.6.2. Pt(CF₃)₂CO[CNC{Si(CH₃)₃}₃]₂

Man löst 0,27g (1,1 mMol) CNC(SiMe₃)₃ in 15 ml Pentan und fügt portionsweise 0,2g (0,48 mMol) Bis(η⁴-cyclo-octadien-1,5)platin hinzu. Bei -50 bis -60°C kondensiert man wasserfreies Hexafluoraceton auf die rote Reaktionslösung und rührt. Nun läßt man langsam auf Raumtemperatur kommen, wobei sich ein fast weißer Niederschlag bildet. Das Gemisch wird noch eine Stunde gerührt, anschließend der Niederschlag abfiltriert und aus Ether/Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 0,1g (0,11 mMol, 24%) Schmp.: 118 - 121°C

Ni(CF₃)₂CO[CNC{Si(CH₃)₃}₃]₂

Die Synthese erfolgt in Analogie zu der des Platin-Komplexes. Der Nickel-Komplex fällt erst beim Einengen der Reaktionslösung auf 3 - 4 ml als gelbes Pulver aus.

Ausbeute: 0,40g (0,54 mMol, 50%) Schmp.: 95 - 97°C Zers.

Tabelle 37

Analysenwerte und Farben der durch oxidative Addition an
 "ML₂" dargestellten Verbindungen

Verbindung	Cber. gef.	Hber. gef.	Nber. gef.	MG	Farbe
trans-Pt(CH ₃)JL ₂	32,42 32,55	6,74 6,66	3,29 3,26	852,23	weiß
cis-Pt(CH ₃)JL ₂	32,42 34,50	6,74 7,10	3,29 3,46	852,23	hell- gelb
trans-Ni(CH ₃)JL ₂	38,59 39,37	8,03 8,23	3,91 3,98	715,85	gelb
Pt(CF ₃) ₂ COL ₂	34,27 34,39	6,21 6,43	3,20 3,22	876,32	weiß
Ni(CF ₃) ₂ COL ₂	40,58 40,95	7,36 7,58	3,76 3,98	739,94	gelb
[PtCS ₂ L ₂] ₂	35,13 35,12	6,92 6,96	3,56 3,47	1572,86	gelb
NiCS ₂ L ₂	42,50 43,95	8,37 8,33	4,31 4,55	650,05	orange- braun

L = CNC[Si(CH₃)₃]₃

III.2.6.3. $[\text{Pt}\{\text{CNC}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_3\}_2\text{CS}_2]_2$

Man löst 0,41g (1,56 mMol) $\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3$ in 15 ml Pentan und fügt portionsweise 0,32g (0,78 mMol) Bis(η^4 -cyclooctadien-1,5)platin hinzu. Zu der roten Reaktionslösung tropft man anschließend Kohlenstoffdisulfid im Überschuß. Nach rascher Bildung eines gelben Niederschlags rührt man noch 15 Minuten und filtriert dann ab. Die Substanz wird mehrmals aus Methylenchlorid/Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 0,33g (0,42 mMol, 54%) Schmp.: 156 - 159°C Zers.

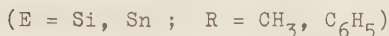
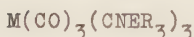
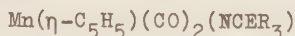
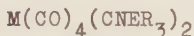
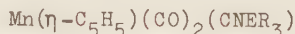
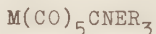
$\text{Ni}[\text{CNC}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_3]_2\text{CS}_2$

0,3g (1,09 mMol) Bis(η^4 -cyclooctadien-1,5)nickel werden portionsweise zu einer Lösung von 0,57g (2,18 mMol) $\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3$ in 10 ml Hexan gegeben. Man kühlt dieses Gemisch auf 0°C und tropft einen Überschuß an CS_2 dazu. Die Lösung wird zuerst blutrot, dann orange und allmählich bildet sich ein orangebrauner Niederschlag. Man rührt noch eine Stunde bei 0°C und filtriert dann ab. Umkristallisieren der Substanz aus Ether liefert orangebraune Kriställchen.

Ausbeute: 0,35g (0,54 mMol, 50%) Schmp.: >280°C allm. Zers.

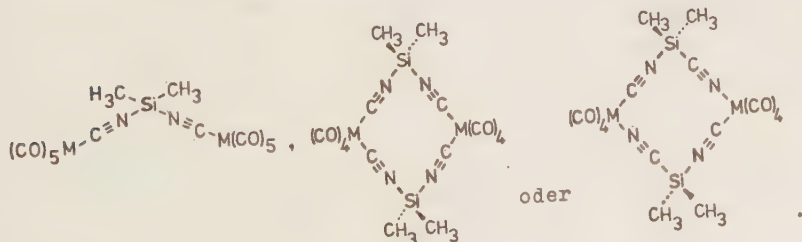
ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Element-IVb-Cyanide $R_3E-C\equiv N$ werden mit den Metallverbindungen $M(CO)_5THF$, $M(CO)_4(\eta^4-C_7H_8)$ und $M(CO)_3(NCCH_3)_3$ ($M = Cr, Mo, W$) bzw. $Mn(\eta-C_5H_5)(CO)_2I$ ($I = THF, Cycloocten$) zu den Komplexen



umgesetzt. An Metallen der VI. Nebengruppe isomerisiert $R_3E-C\equiv N$ bereits unter sehr milden Bedingungen zum Isocyanid. Dagegen wird im Falle von Mangan zunächst ein Gemisch aus Cyanid- und Isocyanidkomplex isoliert, das beim längeren Stehen in Lösung ebenfalls vollständig in die Isocyanidform übergeht. Mit steigendem Substitutionsgrad der Hexacarbonyl ist eine starke Zunahme der Labilität der gebildeten Komplexe zu beobachten.

Mit $(CH_3)_2Si(CN)_2$ entstehen die einfach- und zweifach-verbrückten Komplexe



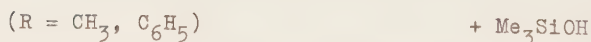
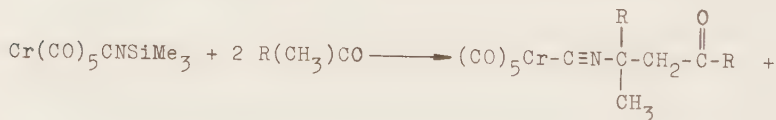
2. $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3$ reagiert mit salzartigen bzw. stark polaren Chloriden wie $[\text{AsPh}_4]\text{Cl}$ oder Ph_3CCl in homogener Phase zu $[\text{AsPh}_4][\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ bzw. $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCPh}_3]$. Methanolyse führt zum Isoblausäurekomplex $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNH}$, während Aminolyse mit Methylamin $[\text{NH}_3\text{CH}_3][\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ ergibt. Mit Chlordiphenylphosphan ent-

steht überraschend Isocyanodiphenylphosphan $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{P}(\text{Ph})_2-\text{N}\equiv\text{C}$,

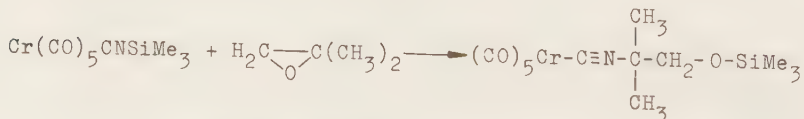
das über das Phosphoratom ans Chrom koordiniert ist.

Dagegen resultiert aus der Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{Cl})(\text{Ph})_2]$ mit Me_3SiCN das isomere $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{CN})(\text{Ph})_2]$.

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSiMe}_3$ erweist sich erwartungsgemäß auch gegenüber Sauerstofffunktionen als reaktiv. So entstehen mit Ketonen nach

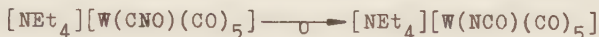


Komplexe mit "frei" nicht bekannten γ -Oxoisocyaniden als Liganden. Epoxid reagiert unter Ringöffnung und Wanderung der Trimethylsilylgruppe an den Sauerstoff. Durch Hydrolyse entsteht



ein β -Hydroxyisocyanidkomplex $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}]$.

3. Fulminato- $[\text{C}\equiv\text{N}-\text{O}]^-$ und Cyanotrihydroborato- $[\text{NC}-\text{BH}_3]$ Liganden zeigen am $\text{M}(\text{CO})_5$ - Fragment ebenfalls Tendenz zur Isomerisierung. Die Stabilität der "O-Isocyanidform" ist außerordentlich lösungsmittelabhängig: In Methylenchlorid erfolgt rasche Umlagerung in den Isocyanatokomplex.



Umgekehrt isomerisiert die Nitrilform von $[\text{Net}_4][\text{Cr}(\text{NCBH}_3)(\text{CO})_5]$ beim längerem Erhitzen zum Isocyanoborat-Komplex $[\text{Net}_4][\text{Cr}(\text{CNBH}_3)(\text{CO})_5]$.

4. Tris(trimethylsilyl)methylisocyanid wird als sterisch besonders anspruchsvoller Ligand in Übergangsmetallkomplexen eingebaut. Über die Ligandeneigenschaften und Komplexstabilität wird zunächst aus Substitutionsprodukten der Hexacarbonyl-

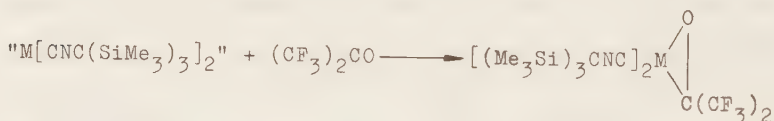


Aufschluß erhalten.

Die pentakoordinierten Isocyanidkomplexe von Kobalt(+I) $[\text{Co}\{\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3\}_5][\text{Co}(\text{CO})_4]$ und $[\text{Co}\{\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3\}_5][\text{PF}_6]$, die aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bzw. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und überschüssigem Liganden zugänglich sind, lassen sich nicht zum carbonylanalogen $\text{Co}_2[\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3]_8$ mit Isocyanidbrücken reduzieren. Auch die Umsetzung von $\text{Pt}(\text{COD})_2$ (COD = Cyclooctadien-1,5) mit $\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3$ führt nicht zu mehrkernigen Isocyanid-ver-

brückten Platinkomplexen. Stattdessen läßt sich mit dem stark raumerfüllenden Liganden eine extrem labile - weil koordinativ ungesättigte - Spezies $\text{Pt}[\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ fassen. Die dynamischen Prozesse von $\text{Fe}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3$ mit endständigem Isocyanid werden ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch bei verschiedenen Temperaturen untersucht und im Sinne einer cis-trans-Isomerisierung und eines Isocyanid-Austausches zwischen den Eisenatomen über die Brückenposition interpretiert.

5. An die "in situ" dargestellten Komplexe $\text{M}[\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Ni}$) wird Methyljodid zu trans- $[\text{M}(\text{J})(\text{CH}_3)\{\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]$ und cis- $[\text{Pt}(\text{J})(\text{CH}_3)\{\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]$ "oxidativ addiert". Hexafluoraceton bildet in beiden Fällen ein 1:1- Addukt, vermutlich mit η^2 - (side on)-Koordination:



($\text{M} = \text{Pt}, \text{Ni}$)

Auf gleiche Weise ist CS_2 an " $\text{Ni}[\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ " gebunden, während mit " $\text{Pt}[\text{CNC}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ " ein nach Molekulargewichtsbestimmungen zweikerniger Komplex unbekannter Struktur entsteht.

Literaturverzeichnis

- 1) E.Meyer, J.Prakt.Chem. 1 68, 279 (1856).
- 2) F.Klages und Moenkemeyer, Naturwissenschaften 37, 210 (1950).
- 3) W.Hieber, Z.Naturforsch. 5b, 129 (1950).
- 4) L.Malatesta und F.Bonati: "Isocyanide Complexes of Metals", Wiley-Interscience, New York (1965).
- 5) I.Ugi, U.Fetzer, U.Eholzer, H.Knupfer und K.Offermann, Angew.Chem. 77, 492 (1965); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 4, 472 (1965).
- 6) W.P.Fehlhammer, Habilitationsschrift (1976).
- 7) K.Bartel, Dissertation Universität München (1976).
- 8) A.Mayr, Dissertation Universität München (1978)
- 9) D.Seyferth und N.Kahlen, J.Amer.Chem.Soc. 82, 1080 (1960).
- 10) L.Malatesta und S.Cenini: "Zerovalent Compounds of Metals", Academic Press, London (1974).
- 11) R.West und G.A.Gornowicz, J.Organomet.Chem. 25, 385 (1970).
- 12) F.W.Schneider und B.S.Rabinovitch, J.Amer.Chem.Soc. 84, 4125 (1962).
- 13) F.W.Schneider und B.S.Rabinovitch, J.Amer.Chem.Soc. 85, 2365 (1963).
- 14) G.H.Kohlmaier und B.S.Rabinovitch, J.Phys.Chem. 63, 1793 (1959).

- 15) K.M.Maloney und B.S.Rabinovitch in "Isonitrile Chemistry", I.Ugi, Ed.Academic Press, New York (1971).
- 16) F.J.Fletcher, B.S.Rabinovitch, K.W.Watkins und D.J.Locker, J.Phys.Chem. 70, 2823 (1966).
- 17) J.Casanova, N.D.Werner und R.E.Schuster, J.Org.Chem. 31, 3473 (1966).
- 18) G.W.Van Dine und R.Hoffmann, J.Amer.Chem.Soc. 90, 3227 (1968).
- 19) Y.N.Lin und B.S.Rabinovitch, J.Phys.Chem. 74, 3151 (1970).
- 20) H.H.Harris und D.L.Bunker, Chem.Phys.Lett. 11, 433 (1971).
- 21) M.S.J.Dewar und M.C.Kohn, J.Amer.Chem.Soc. 94, 2704 (1972).
- 22) D.H.Liskow, C.F.Bender und H.F.Schaefer, J.Chem.Phys. 57, 4509 (1972).
- 23) D.L.Bunker, J.Chem.Phys. 57, 332 (1972).
- 24) D.L.Bunker und W.L.Hase, J.Chem.Phys. 59, 4621 (1973).
- 25) D.H.Shaw und H.O.Pritchard, J.Phys.Chem. 70, 1230 (1966).
- 26) B.K.Dunning, D.H.Shaw und H.O.Pritchard, J.Phys.Chem. 75, 580 (1971).
- 27) K.V.Reddy und M.J.Berry, Chem.Phys.Lett. 52, 111 (1977).
- 28) D.S.Bethune, J.R.Lankard, M.M.T.Loy, J.Ors und P.O.Sorokin, Chem.Phys.Lett. 57, 479 (1978).
- 29) K.W.Hicks, M.L.Lesiecki, S.M.Riseman und W.A.Guillory, J.Phys.Chem. 83, 15, 1936 (1979)

- 30) L.Birkofer und A.Ritter, "Newer Methods of Preparative Organic Chemistry", Vol.V..
- 31) D.A.Evans, L.K.Truesdale, K.G.Grimm und S.L.Nesbitt, J.Amer.Chem.Soc. 99, 5009 (1977).
- 32) J.Tsuji, M.Hara und K.Ohno, Tetrahedron 30, 2143 (1974).
- 33) D.A.Evans, J.M.Hoffman und L.K.Truesdale, J.Amer.Chem.Soc. 95, 582 (1973).
- 34) H.Sakurai, N.Nishiwaki und M.Kira, Tetrahedron Lett. , 4193 (1973).
- 35) a. A.G.Brook, Acc.Chem.Res. 7, 77 (1974).
b. C.H.Toder, W.C.Copenhofer und B.DuBesther, J.Amer.Chem.Soc. 96, 4283 (1974).
- 36) C.Eaborn, J.Chem.Soc. 2755 (1949).
- 37) J.J.McBride Jr. und H.C.Beachell, J.Amer.Chem.Soc. 74, 5247 (1952).
- 38) D.Seyferth und N.Kahlen, J.Org.Chem. 25, 809 (1960).
- 39) R.A.Cummins und P.Dunn, Australian J.Chem. 17, 411 (1964).
- 40) H.R.Linton und E.R.Nixon, J.Chem.Phys. 28, 990 (1959).
- 41) T.A.Bither, W.H.Knoth, R.V.Lindsey und W.H.Sharkey, J.Amer.Chem.Soc. 80, 4151 (1958).
- 42) J.A.Seckar und J.S.Thayer, Inorg.Chem. 15, 501 (1976).
- 43) E.A.Ebsworth, "Volatile Silicon Compounds", Pergamon Press (1963).
- 44) D.F.Shriver, Strukt.Bonding 1, 32 (1967).
- 45) M.R.Booth und S.G.Frankiss, Spektrochim.Acta, Part A, 26, 859 (1970).

- 46) A.Blaschette, G.Schirawski und U.Wannagat, Inorg.Nucl. Chem.Letters 5, 707 (1969).
- 47) P.M.Treichel und D.B.Shaw, J.Organomet.Chem. 139, 21 (1977).
- 48) E.Schlemper und D.Britton, Inorg.Chem. 5, 511 (1966).
- 49) E.Schlemper und D.Britton, Inorg.Chem. 5, 507 (1966).
- 50) A.F.Wells "Structural Inorganic Chemistry", 3rd Ed. p.733 Oxford Univ.Press (Clarendon), London und New York (1962).
- 51) R.Geltinger, Dissertation Universität München (1974).
- 52) R.B.King, Inorg.Chem. 6, 25 (1967).
- 53) J.F.Guttenberger, Chem.Ber. 101, 403 (1968).
- 54) M.F.A.Dove und J.G.Hallett, Chem.Comm. 571 (1967).
- 55) B.Weinberger und W.P.Fehlhammer, Angew.Chem. im Druck
- 56) W.Beck, Organomet.Chem.Rev.A7,159-190 (1971).
- 57) W.Beck, Chem.Ber. 95, 341 (1962).
- 58) W.Beck und E.Schuieler, Chem.Ber. 97, 3517 (1964).
- 59) W.Beck und E.Schuieler, J.Organomet.Chem. 3, 55 (1965).
- 60) H.Wieland, Ber.Deut.chem.Ges. 42, 803 (1909).
- 61) C.Grundmann und J.M.Dean, Angew.Chem. 46, 682 (1964); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 3, 585 (1964); J.Org.Chem. 30, 2809 (1965).
- 62) F.Holsboer und W.Beck, Chem.Comm. 263 (1970).
- 63) E.Bessler und J.Goubeau, Z.anorg.allg.Chem. 352, 73 (1967).
- 64) V.Gutman, A.Meller und E.Schaschel, Monatsh.Chem.95, 1188 (1964).
- 65) R.Schell, Dissertation Universität Marburg (1969).

- 66) E.C.Evers, W.O.Freitag, W.A.Kriner und McDiarmid, J.Amer.Chem.Soc. 81, 5105 (1959).
- 67) J.L.Vidal und G.E.Ryschkewitsch, J.Chem.Soc.Chem. Comm. 192 (1976).
- 68) R.C.Wade, E.A.Sullivan, J.R.Berschied und K.F.Purcell, Inorg.Chem. 9, 2146 (1970).
- 69) M.Höfler und H.Loewenich, Chemiedozententagung Erlangen (1980).
- 70) J.P.Birk und J.H.Espenson, J.Amer.Chem.Soc. 90, 1153 (1968).
- 71) K.Kuroda und P.S.Gentile, Inorg.Nucl.Chem.Lett. 3, 151 (1967).
- 72) J.L.Burmeister, Coord.Chem.Rev. 3, 225 (1968).
- 73) K.Konya, H.Nishikawa und M.Shibata, Inorg.Chem. 7, 1165 (1968).
- 74) L.O.Spreer, D.Gaswick und A.Haim, J.Amer.Chem.Soc. 99, 7894 (1977).
- 75) D.A.Dows, A.Haim und W.K.Wilmarth, J.Inorg.Nucl. Chem. 21, 33 (1961).
- 76) R.E.Wilde, S.N.Ghosh und G.J.Marshall, Inorg.Chem. 9, 2512 (1970).
- 77) A.Ludi, H.U.Güdel und U.Ruegg, Inorg.Chem. 9, 2224 (1970).
- 78) R.M.Izatt, G.D.Watt, C.H.Bartholomew und J.H.Christensen, Inorg.Chem. 9, 2019 (1970).
- 79) J.B.Ayers und W.H.Waggoner, J.Inorg.Nucl.Chem. 33, 721 (1971).

- 80) D.F.Shriver, S.A.Shriver und S.E.Anderson, Inorg.Chem. 4, 725 (1965).
- 81) D.B.Brown, D.F.Shriver und L.H.Schwartz, Inorg.Chem. 7, 77 (1968).
- 82) J.E.House jr. und J.C.Bailar jr., Inorg.Chem. 8, 672 (1969).
- 83) H.J.Espenson und W.R.Bushey, Inorg.Chem. 10, 2457 (1971)
- 84) D.I.Bustin, M.Rievay und J.Mocák, Inorg.Chim.Acta 26, (1), 11 (1978).
- 85) D.I.Bustin, M.Rievay und J.Mocák, Inorg.Chim.Acta 26, (1), 5 (1978).
- 86) W.L.Seidel und L.E.Manzer, J.Amer.Chem.Soc. 97, 1956 (1975).
- 87) L.E.Manzer und M.E.Anton, Inorg.Chem. 16, 1229 (1977).
- 88) M.T.Reetz, Tetrahedron 29, 2189 (1973).
- 89) M.T.Reetz, Angew.Chem. 84, 161 (1972); Angew.Chem. Int.Ed.Engl. 11, 129 (1972).
- 90) M.T.Reetz, Angew.Chem. 84, 163 (1972); Angew.Chem. Int.Ed.Engl. 11, 130 (1972).
- 91) M.T.Reetz, M.Kliment und M.Plachkey, Angew.Chem. 86, 899 (1974); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 13, 813 (1974).
- 92) M.Kliment Dissertation Universität Marburg (1976).
- 93) M.T.Reetz und M.Kliment, Tetrahedron Lett. 2909 (1975).
- 94) P.Nowakowski und R.West, J.Amer.Chem.Soc. 98, 5616 (1976).
- 95) R.West, P.Nowakowski und P.Bondjouk, J.Amer.Chem.Soc. 98, 5620 (1976).

- 96) M.T.Reetz, Adv.in Organomet.Chem. 16, 33 (1978).
- 97) G.Köbrich, Angew.Chem. 79, 15 (1967); Angew.Chem. Int. Ed.Engl. 6, 41 (1967).
- 98) J.G.Pritchard und A.A.Bothner-By, J.Phys.Chem. 64, 1271 (1960).
- 99) B.Šket und M.Zupan, J.Chem.Soc. Perkin Trans.I 3, 752 (1979).
- 100) J.A.Connor und M.E.Jones, J.Chem.Soc.Dalton 2119 (1973).
- 101) R.West, Adv.Organomet.Chem. 16, 1 (1977).
- 102) W.Strohmeier, Angew.Chem. 76, 873 (1964); Angew.Chem. Int.Ed.Engl. 3, 730 (1964).
- 103) W.Strohmeier, D.v.Hobe, G.Schönauer und H.Laporte, Z.Naturforsch. 17b, 502 (1962).
- 104) W.Strohmeier, Angew.Chem. 73, 498 (1961).
- 105) M.Herberhold und H.Brabetz, Chem.Ber. 103, (12), 3896 (1970).
- 106) W.Strohmeier und H.Hellmann, Z.Naturforsch. 19b, 164 (1964).
- 107) D.P.Tate, W.R.Knipple und J.M.Augl, Inorg.Chem. 1, 433 (1962).
- 108) W.Strohmeier und G.Schönauer, Chem.Ber. 94, 1346 (1961).
- 109) R.B.King, J.Organomet.Chem. 8, 139 (1967).
- 110) O.Wilkinson, J.Chem.Soc. 2037 (1961).
- 111) R.Pettit, J.Amer.Chem.Soc. 81, 1266 (1959).
- 112) R.B.King: "Organomet.Synth.", Academic Press 44, Vol.I 123 (1965).
- 113) R.B.King und A.Franzaglia, Inorg.Chem. 5, 1837 (1966).

- 114) G.C.Levy und G.L.Nelson, "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists", Wiley-Interscience, New York, p.129 (1972).
- 115) B.Wrackmeyer, unveröffentlicht.
- 116) D.L.Cronin, J.R.Wilkinson und L.J.Todd, Journal of Magnetic Resonance 17, 353 (1975).
- 117) J.Mason, J.Chem.Soc.(A) 1038 (1971).
- 118) W.Becker, W.Beck und R.Rieck, Z.Naturforsch. 25b, 1332 (1970).
- 119) W.Landgraf, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1979).
- 120) R.A.Schunn, Inorg.Synth. XV, 5 (1974).
- 121) M.Herberhold und H.Brabetz, Chem.Ber. 103, 3909 (1970).
- 122) D.F.Shriver, J.Amer.Chem.Soc. 85, 1405 (1963).
- 123) D.F.Shriver, J.Amer.Chem.Soc. 90, 1079 (1968).
- 124) Laborvorschrift aus dem Anorg.-chem.Inst. der Universität München (Prof.Dr.W.Beck)
- 125) H.B.Gray, J.Amer.Chem.Soc. 99, 5525 (1977).
- 126) K.R.Mann, R.A.Bell und H.B.Gray, Inorg.Chem. 18, (10), 2671 (1979).
- 127) a. R.Neidlein, Angew.Chem. 76, 440 (1964); Angew.Chem. Int.Ed.Engl. 3, 382 (1964).
b. R.Neidlein, Arch.Pharm.(Weinheim) 297, 589 (1964).
- 128) F.Degel und W.P.Fehlhammer unveröffentlicht.
- 129) J.Emri, B.Györi, A.Bakos und G.Czira, J.Organomet.Chem. 112, 325 (1976).
- 130) G.Christian, private Mitteilung.

- 131) W.P.Fehlhammer und C.G.Kreiter unveröffentlichte Ergebnisse.
- 132) J.J.Rupp und D.F.Shriver, Inorg.Chem. 6, 755 (1967).
- 133) S.Inaba und I.Ojima, J.Organomet.Chem. 169, (2), 171 (1979).
- 134) R.F.Cunico und E.M.Dexheimer, J.Amer.Chem.Soc. 94, 2868 (1972).
- 135) C.Eaborn und R.W.Bott, "Organometallic Compounds of the Group IVb Elements" Vol.1, Part 1, Marcel Dekker, INC. New York (1968).
- 136) L.H.Sommer, W.D.Korte und P.G.Rodewald, J.Amer.Chem. Soc. 89, 862 (1967).
- 137) L.H.Sommer und J.D.Citron, J.Amer.Chem.Soc. 89, 5797 (1967).
- 138) L.H.Sommer, J.D.Citron und G.A.Parker, J.Amer.Chem. Soc. 91, 4729 (1969).
- 139) R.J.P.Corriu, J.M.Fernandez und C.Guerin, J.Organomet. Chem. 152, 25 (1978).
- 140) R.J.P.Corriu und B.J.L.Henner, J.Organomet.Chem. 102, 407 (1975).
- 141) P.M.Nowakowski und L.H.Sommer, J.Organomet.Chem. 178, 99 (1979).
- 142) P.Würstl, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg (1978).
- 143) M.Höfler und W.Kemp, Chem.Ber. 112, 1934 (1979).
- 144) B.Crociani und R.L.Richards, J.Organomet.Chem. 144, 85 (1978).

- 145) T.Saegusa, J.Org.Chem. 35, (12), 4238 (1970).
- 146) B.Uznanzki und W.J.Stec, Synthesis 735 (1975).
- 147) C.E.Jones und K.J.Coskran, Inorg.Chem. 10, 1536 (1971).
- 148) M.M.Schaal und W.Beck, Angew.Chem. 84, 584 (1972);
Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 11, 527 (1972).
- 149) H.Friebolin, "NMR-Spektroskopie", Verlag Chemie,
Weinheim (1974).
- 150) J.Müller und M.Herberhold, J.Organomet.Chem. 13, 399
(1968).
- 151) W.Beck, P.Swoboda, K.Feldl und E.Schuieler, Chem.Ber.
103, 3591 (1970).
- 152) E.W.Abel, J.S.Butler und J.G.Reid, J.Chem.Soc.II 2068
(1963).
- 153) W.Beck, H.Werner, H.Engelmann und H.S.Smedal,
Chem.Ber. 101, 2143 (1968).
- 154) R.B.King und K.C.Nainan, J.Organomet.Chem. 65, 71
(1974).
- 155) C.A.Tolman, J.Amer.Chem.Soc. 92, 2953 (1970).
- 156) C.A.Tolman, Chem.Rev. 77, 313 (1977).
- 157) C.A.Tolman, J.Amer.Chem.Soc. 92, 2956 (1970).
- 158) G.Ferguson, P.J.Roberts, E.C.Alyea und M.Khan,
Inorg.Chem. 17, (10), 2965 (1978).
- 159) R.Mason und B.L.Shaw, Chem.Comm. 612 (1974).
- 160) R.J.DePasquale, J.Organomet.Chem. 32, 381 (1971).
- 161) R.Van der Linde und R.O.DeJongh, J.Chem.Soc.Dalton
563 (1971).
- 162) M.Green, J.A.Howard, J.L.Spencer und F.G.A.Stone,
J.Chem.Soc.Chem.Comm. 3 (1975).

- 163) N.J.DeStefano, D.K.Johnson und L.M.Venonzi, *Angew.Chem.* 86, 133 (1974); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 13, 133 (1974).
- 164) K.Issleib und G.Hohlfeld, *Z.Anorg.Allg.Chem.* 312, 170 (1961).
- 165) Y.Yamamoto, A.Katsuyuki und H.Yamazaki, *Inorg.Chem.* 18, 1681 (1979).
- 166) J.S.Miller und A.J.Epstein, *Prog.Inorg.Chem.* 20, 1 (1976).
- 167) A.L.Balch, *J.Amer.Chem.Soc.* 98, 8049 (1976).
- 168) K.R.Mann, J.G.Gordon II und H.B.Gray, *J.Amer.Chem.Soc.* 98, 3553 (1976).
- 169) A.L.Balch und M.M.Olmstead, *J.Amer.Chem.Soc.* 98, 2354 (1976).
- 170) K.R.Mann, N.S.Lewis, R.M.Williams, H.B.Gray und J.G.Gordon II, *Inorg.Chem.* 17, 828 (1978).
- 171) S.D.Sujan, C.Eaborn, D.A.R.Harper, S.P.Hopper, K.D.Safa und D.R.M.Walton, *J.Organomet.Chem.* 178, 75 (1979).
- 172) C.Eaborn, D.A.R.Harper, K.D.Safa und D.R.M.Walton, *J.Organomet.Chem.* 157, C50-C52 (1978).
- 173) A.Sacco, *Gazz.Chim.Ital.* 83, 632 (1953).
- 174) W.Hieber und J.Sedlmeier, *Chem.Ber.* 87, 787 (1954).
- 175) M.J.Boylan, J.Bellerby, J.Newman und A.R.Manning, *J.Organomet.Chem.* 47, C33-C35 (1973).
- 176) J.Newman und A.R.Manning, *J.Chem.Soc.Dalton* 2549 (1974).
- 177) Y.Yamamoto und H.Yamazaki, *J.Organomet.Chem.* 137, C31-C33 (1977).
- 178) Y.Yamamoto Und H.Yamazaki, *Inorg.Chem.* 17, 3111 (1978).

- 179) G.K.Barker, A.M.R.Galas, M.Green, J.A.K.Howard,
F.G.A.Stone, T.W.Turney, A.J.Welch und P.Woodward,
J.Chem.Soc. Chem.Comm, 256 (1977).
- 180) F.A.Cotton, Inorg.Chem. 5, 1083 (1966).
- 181) F.A.Cotton, L.Kruczynski, B.L.Shapiro und L.F.Johnson,
J.Amer.Chem.Soc. 94, 6191 (1972).
- 182) R.D.Adams und F.A.Cotton, Inorg.Chim.Acta 7, 153
(1973).
- 183) J.G.Bullitt, F.A.Cotton und T.J.Marks, Inorg.Chem. 11,
671 (1972).
- 184) R.D.Adams und F.A.Cotton, Syn.React.Inorg.Metal-Org.
Chem. 4, 477 (1974).
- 185) R.D.Adams, F.A.Cotton und J.M.Troup, Inorg.Chem. 13,
257 (1974).
- 186) J.A.S.Howell, T.W.Matheson und M.J.Mays, J.Chem.Soc.
Chem.Comm. 865 (1975).
- 187) R.D.Adams, M.Brice und F.A.Cotton, J.Amer.Chem.Soc.
95, 6594 (1973).
- 188) R.D.Adams und F.A.Cotton, J.Amer.Chem.Soc. 94, 6193
(1972).
- 189) R.D.Adams und F.A.Cotton, J.Amer.Chem.Soc. 95, 6589
(1973).
- 190) R.D.Adams und F.A.Cotton, Inorg.Chem. 13, 249 (1974).
- 191) F.A.Cotton und B.A.Frenz, Inorg.Chem. 13, 253 (1974).
- 192) K.K.Joshi, O.S.Mills, P.L.Pauson, B.W.Shaw und
W.H.Stubbs, Chem.Comm. 181 (1965).
- 193) J.A.S.Howell, M.J.Mays, I.D.Hunt und O.S.Mills,
J.Organomet.Chem. 128, C29-C30 (1977).

- 194) W.P.Fehlhammer, A.Mayr und G.Christian, *Angew.Chem.* 90, 920 (1978); *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 17, 866 (1978).
- 195) W.P.Fehlhammer, A.Mayr und W.Kehr, *Angew.Chem.* im Druck
- 196) A.R.Manning, *J.Chem.Soc.A* 1319 (1968).
- 197) M.Green, J.A.Howard, M.Murray, J.L.Spencer und F.G.A.Stone, *J.Chem.Soc.Dalton* 1509 (1977).
- 198) V.W.Day, R.O.Day, J.S.Kristoff, F.J.Hirsehorn und E.L.Muetterties, *J.Amer.Chem.Soc.* 97, 2571 (1975).
- 199) J.Chatt und B.L.Shaw, *J.Chem.Soc.* 705 (1959).
- 200) F.Cariati, R.Ugo und F.Bonati, *Inorg.Chem.* 5, 1128 (1966).
- 201) C.D.Cook und G.S.Jauhal, *Can.J.Chem.* 45, 301 (1967).
- 202) D.T.Rosevear und F.G.A.Stone, *J.Chem.Soc.A* 164 (1968).
- 203) W.J.Bland und R.D.W.Kemmitt, *J.Chem.Soc.A* 1278 (1968).
- 204) M.Green, R.B.L.Osborn, A.J.Rest und F.G.A.Stone, *J.Chem.Soc.* 2525 (1968).
- 205) R.D.W.Kemmitt, *J.Chem.Soc.Dalton* 1292 (1973).
- 206) P.Fitton und J.E.McKean, *Chem.Comm.* 4 (1968).
- 207) P.Fitton, M.P.Johnson und J.E.McKean, *Chem.Comm.* 6 (1968).
- 208) S.P.Ittel, *J.Organomet.Chem.* 137, 223 (1977).
- 209) D.H.Fahey, *J.Amer.Chem.Soc.* 92, 402 (1970).
- 210) D.Walther, *Z.Chem.* 15, 490 (1975).
- 211) F.G.A.Stone, *J.Chem.Soc. A* 3472 (1971).
- 212) A.Greco, M.Green, S.K.Shakshooki und F.G.A.Stone, *Chem.Comm.* 1374 (1970).
- 213) M.Green, S.K.Shakshooki und F.G.A.Stone, *J.Chem. Soc.A* 2828 (1971)

- J.Fornies, M.Green, A.Laguna, M.Murray, J.L.Spencer
und F.G.A.Stone, J.Chem.Soc.Dalton 1515 (1977).
- 1) C.Eaborn, N.Farrell, L.Murphy und A.Pidcock,
J.Chem.Soc.Dalton Trans. 53 (1976).
- 216) L.Markó, G.Bor und E.Klumpp, Angew.Chem. 75, 248
(1963).
- 217) G.Gattow und W.Behrend: "Carbon Sulfides and Their
Inorganic and Complex Chemistry", Topics in Sulphur
Chemistry Vol. 2.
- 218) W.P.Fehlhammer, A.Mayr und H.Stolzenberg, Angew.Chem.
91, 661 (1979); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 18, 626 (1979).
- 219) I.B.Benson, J.Hunt, S.A.R.Knox und V.Oliphant,
J.Chem.Soc.Dalton 1240 (1978).
- 220) J.F.Nixon und A.Pidcock, Annual Review of NMR-Spec-
troscopy Vol.2, Academic Press Inc.LTD, London (1973).
- 221) H.Günther, NMR-Spektroskopie S.393 , Thieme Verlag
Stuttgart (1973).
- 222) O.Wilkinson, J.chem.Soc. 2037 (1961).
- 223) W.Strohmeier und F.J.Mueller, Chem.Ber. 100, (9),
2812 (1967).
- 224) D.Britton und J.J.Dunitz, Acta Cryst. 19, 662 (1965).
- 225) R.J.Angelici und W.Loewen, Inorg.Chem. 6, 682 (1967).
- 226) W.Strohmeier und H.Hellmann, Chem.Ber. 98, 1598 (1965).
- 227) G.E.Herberich und B.Heßner, Z.Naturforsch.Teil B 34,
638 (1979).

LEBENS LAUF

Name: Ferdinand Beck

Geburtsdatum: 20.8.1947

Geburtsort: Rosenheim

Eltern: Ferdinand Beck, Bäckermeister
Elisabeth Beck, geb. Zeiler

Familienstand: verheiratet seit dem 11.3.1977
mit Gudrun Beck, geb. Gentner

Ausbildung: 1953 bis 1957 Volksschule Rosenheim
1957 bis 1967 math. nat. Gymnasium
Rosenheim
1967 bis 1969 Ableistung des Grund-
wehrdienstes
Okt. 1969 Beginn des Chemiestudiums,
Universität München
Mai 1973 Diplomchemiker- Vorprüfung
Mai 1975 Diplomchemiker- Hauptprüfung,
mündlicher Teil
Juli 1975 bis Nov. 1976 Diplomarbeit,
Universität München
Dez.1976 bis Juli 1980 Dissertation
Jan.1977 bis Juni 1978 wiss. Mitarbeiter
ab Juni 1978 Verwalter der Dienstge-
schäfte eines wiss. Assistenten

